ORSAY
Série A
N° d'ordre

1168

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Jacques COMBRONDE

ETUDE THEORIQUE ET EXPERIMENTALE DE LA DIFFUSION ATOMIQUE DANS LE MAGNESIUM

Soutenue le 17 septembre 1973, devant la Commission d'Examen

MM. P. LACOMBE — Président

J. PHILIBERT
M. GERL
G. BREBEC — Examinateurs

ORSAY
Série A
N° d'ordre

1168

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Jacques COMBRONDE

ETUDE THEORIQUE ET EXPERIMENTALE DE LA DIFFUSION ATOMIQUE DANS LE MAGNESIUM

Soutenue le 17 septembre 1973, devant la Commission d'Examen

MM. P. LACOMBE — Président

J. PHILIBERT
M. GERL
G. BREBEC — Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

REMERCIEMENTS

J'adresse mes plus sincères remerciements au Professeur P. LACOMBE qui a bien voulu accepter de diriger ce travail, et me faire l'honneur de présider ce jury.

Que le Docteur Y. ADDA, qui dirige la SRMP, trouve ici l'expression de ma reconnaissance, pour m'avoir accueilli dans ce laboratoire, et fait profiter de son expérience et de ses critiques.

Je tiens également à remercier le Professeur J. PHILIBERT pour avoir accepté de faire partie du jury, ainsi que le Professeur M. GERL pour les fructueuses suggestions qu'il m'a prodiguées tout au long de cette étude.

La plus grande partie de ce travail a été effectuée en étroite collaboration avec le Docteur G. BREBEC, dont le bon sens, la patience et l'amitié m'ont été d'un secours précieux. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je ne saurais trop remercier également les Docteurs N.V. DOAN et G. MARTIN qui m'ont aidé, au cours de stimulantes conversations, à éclaircir de nombreuses questions en relation avec ce travail.

J'adresse toute mon amitié aux membres de la SRMP, pour la disponibilité dont ils ont toujours fait preuve. Que Mme ZEMSKOFF, MM. SAPIN, PERNOT et BENDAZZOLI qui m'ont facilité la tâche matérielle de nombreuses expériences soient ici remerciés.

Enfin je suis très reconnaissant à Mme BUREAU d'avoir dactylographié ce mémoire avec beaucoup de courage et de gentillesse.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543902_0037

ETUDE THEORIQUE ET EXPERIMENTALE DE LA DIFFUSION ATOMIQUE DANS LE MAGNESIUM

Page

INTRODUCTION 1

Chapitre I - CONSIDERATIONS THEORIQUES SUR L'AUTODIFFUSION ET L'HETERODIFFUSION DANS LES METAUX A STRUCTURE h.c. 3

I. EXPRESSIONS DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION A L'ECHELLE MACROSCOPIQUE . 3

A. L'équation de Fick et ses solutions 3

1 - L'équation de Fick pour un corps anisotrope 3

2 - Solutions de l'équation de Fick adaptée à nos conditions expérimentales 4

B. Influence de la température sur les coefficients de diffusion ... 5

II. EXPRESSIONS DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION A L'ECHELLE MICROSCOPIQUE 5

A. Diffusion aléatoire - diffusion corrélée 6

B. Application à l'autodiffusion 7

1 - Expressions des coefficients de diffusion de la lacune 7

2 - Expressions des coefficients d'autodiffusion d'un atome marqué 8

3 - Détermination des facteurs de corrélation. Calcul de Mullen . 8

4 - Conditions d'identification des coefficients de diffusion à une loi d'Arrhénius 9

5 - Expression des volumes d'activation pour l'autodiffusion 10

C. Application à l'hétérodiffusion 11

1 - Expressions des coefficients d'hétérodiffusion 11

2 - Détermination des facteurs de corrélation : théorie d'Huntington et Ghate 11

3 - Application de la théorie (H) et (G) au cas de l'empilement parfaitement compact et de l'autodiffusion dans les h.c. 13

III. MODELES THEORIQUES POUR LE CALCUL DE ΔQ 14

A. Modèle de Le Claire appliqué aux métaux h.c. 15

1 - Principe de la méthode 15

2 - Expression des différents termes de ΔQ 15

a - Calcul de $\Delta H_A^f + \Delta H_A^m$ 15

b - Calcul du terme ΔC_A 16

c - Calcul des facteurs de corrélation f_{Az}, f_{Ax} et f_{Bx} 18

Page

B. Les différents potentiels perturbateurs V(r) 18

Chapitre II - METHODE EXPERIMENTALE ET RESULTATS 21

I. METHODE EXPERIMENTALE 21

A. Elaboration des échantillons de diffusion 21
1 - Fabrication du monocristal 21
2 - Usinage des échantillons 22
3 - Dépôt de la couche mince 22
a - Dépôt par évaporation 23
b - Dépôt par la méthode de "la goutte" 23

B. Traitement de diffusion 23
1 - Traitement effectué à pression ambiante 23
2 - Traitement sous pression hydrostatique 24
a - Choix de l'étude d'hétérodiffusion du Cd 24
b - Mesure de la température 24

C. Analyse des courbes de diffusion 24
1 - Analyse des courbes par radiotraceurs 24
a - Sectionnement à la machine à abraser 25
b - Sectionnement au tour de précision 25
c - Comptage de l'activité 26
2 - Analyse de la zone de diffusion à la microsonde électronique 27

II. EXAMEN DES CAUSES D'ERREURS EVENTUELLES SUR LA MESURE DE D 28

A. Les corrections relatives à la méthode expérimentale 28
1 - Corrections d'épaisseur et d'alignement 28
2 - Corrections sur les comptages 28
3 - Corrections de fluctuations et de montée de la température ... 28
4 - Corrections d'orientation 29

B. Erreurs dues à des causes physiques 29
1 - Oxydation de la surface 29
2 - Limite de solubilité 29
3 - Effet éventuel des impuretés 30

C. Evaluation statistique des erreurs 30

III. RESULTATS EXPERIMENTAUX 31

A. Autodiffusion 31

B. Hétérodiffusion de Ag, Cd, In, Sn et Sb 31

C. Volumes d'activation d'hétérodiffusion du cadmium 32

Chapitre III - DISCUSSION DES RESULTATS 37

I. DISCUSSIONS SUR LES GRANDEURS LIEES A L'AUTODIFFUSION 37

A. Grandeurs déduites de l'expérience 37
1 - Rapport des fréquences de saut ω_{Bo}/ω_{Ao} 37

Page

2 - Facteurs de corrélation d'autodiffusion 37
3 - Energie de migration pour le saut A et le saut B 37
4 - Volumes d'activation pour l'autodiffusion 38

B. Prévisions théoriques 39
1 - Relations empiriques 39
a - Relations de Van Liempt : Q_o 39
b - Relation de Kcyes : ΔV_o 39
2 - Calcul des énergies d'activation en utilisant un potentiel de paire 40
a - Calcul de la différence des barrières de saut 40
b - Estimation de l'énergie de formation de la lacune 43
3 - Calcul du volume d'activation d'autodiffusion 43
a - Estimation de ΔV_o^m 43
b - Calcul de ΔV_o^f. Modèle de Déplanté 44

II. DISCUSSION SUR LES GRANDEURS LIEES A L'HETERODIFFUSION 45

A. Résultats donnés par la théorie de Le Claire 45
1 - Conditions sur le potentiel ou sur la distance λ_A^m 45
a - Signe du potentiel à λ_A^m 45
b - Signe du champ électrique 11/16 λ . Anisotropie..... 46
2 - Résultats donnés par les potentiels de perturbation au 1er ordre 48
3 - Résultats donnés par le potentiel déduit de la méthode des déphasages 48
a - Déphasages η_ℓ ajustés sur Z et l'excès de résistivité $\Delta\rho$.. 49
b - Résultats avec le potentiel (F.A.D.) 50
c - Critique de la méthode des déphasages appliquée à la diffusion 51

B. Modèle prenant en compte l'effet de taille et l'effet de valence pour le calcul de ΔQ dans un métal isotrope 51
1 - Calcul de ΔQ 52
a - Calcul de ΔH_2 52
α - Détermination de H_o 53
β - Détermination de H_2 54
b - Evaluation approximative du terme C 56
c - Calcul de ΔE 57
2 - Résultats pour différents solvants 57
a - Rayon d'équilibre ρ_s pris pour l'atome de soluté en position stable 57
b - Comparaison des valeurs ΔQ_{exp} et $\Delta Q_{théo}$ 59
α - Les matrices nobles et le Ni 59
β - Les matrices hexagonales bivalentes 60
γ - Une matrice trivalente : Al 61

CONCLUSION 63

TABLEAUX 65

Page

BIBLIOGRAPHIE 77

ANNEXES .....

A - Calcul des facteurs de corrélations partiels pour l'hétérodiffusion dans les structures h.c. 85

B - Modèle de Swalin 87

C - Discussion sur la résolution de l'équation implicite en C_A 91

D - Potentiel de perturbation au 1er ordre 95

E - Potentiel déduit de la méthode des déphasages 99

F - Diffusion d'une couche mince à travers une barrière 103

G - Effet de taille - Correction de Blatt 107

INTRODUCTION

Un grand effort a été tenté ces dernières années pour comprendre la nature du transport atomique, et en particulier, les mécanismes par lesquels les atomes migrent dans les métaux.

Il est admis que ce sont les défauts ponctuels du réseau cristallin qui sont responsables de la diffusion en volume. Dans les métaux de structure compacte (c.f.c. et h.c.) le défaut majoritaire est la lacune. Ceci a été établi dans Al, Cu, Ag, Au, Pb, Cd, Fe δ et Zn [1,2] soit par des expériences du type SIMMONS et BALLUFFI [3] soit par des mesures d'effet isotopique.

Le mécanisme précisé, expliquer la diffusion d'un élément, c'est connaître les différentes fréquences d'échange du défaut avec les atomes qui constituent le matériau. Ce problème est loin d'être résolu, même dans le cas relativement simple d'un alliage binaire. Le potentiel atomique y est très mal connu, et l'inventaire de toutes les fréquences de sauts, relatives aux différentes configurations possibles : lacune au voisinage d'un atome de soluté, ou de deux atomes de solutés etc .., est d'une grande complexité [4].

C'est pourquoi, afin d'accéder à partir de la mesure des coefficients de diffusion, à des informations qui soient plus facilement exploitables, la situation expérimentale la plus fréquente consiste à étudier la diffusion d'atomes infiniment dilués dans un milieu homogène.

Ainsi, une étude d'autodiffusion permettra de mesurer l'énergie de migration de la lacune, si par ailleurs son énergie de formation a été déterminée ; les mesures d'hétérodiffusion donneront des indications sur la liaison de la lacune et de l'atome de soluté, et les mesures d'autodiffusion sous pression, sur le volume de la lacune.

La précision expérimentale apportée par la technique des radioindicateurs et l'utilisation d'échantillons monocristallins ont permis d'accorder suffisamment de crédit à la mesure des constantes de diffusion pour que l'on puisse les comparer aux théories existantes.

Aux premières tentatives de caractères assez empiriques (relations de Nachtrieb, Van Liempt, Keyes ...) font suite actuellement des calculs élaborés sur les paramètres des défauts ponctuels (énergie de formation ou de migration, volume ...), et qu'on classe en deux catégories. Les premières font le bilan des modifications apportées à la structure électronique du métal par la lacune, mais sans tenir compte de la relaxation des atomes dans le calcul de l'énergie de formation

[5, 6, 7]. Les deuxièmes utilisent un potentiel d'interaction, dont les constantes sont le plus souvent ajustées sur les propriétés élastiques du métal parfait, la relaxation étant alors simulée à l'ordinateur. Les réarrangements électroniques à la surface ou près de la lacune étant négligés, ces calculs ne sont valables que pour estimer la relaxation ou la migration du défaut [8, 9].

Malgré tous ces efforts, on est encore loin de pouvoir prévoir avec une précision suffisante, les coefficients d'autodiffusion en volume. Pour cela, il faudrait connaître en plus de l'énergie Q_o, les termes d'entropie pour la formation et la migration de la lacune, ainsi que la fréquence de vibration des atomes près du défaut ponctuel. Aussi doit on souvent se contenter de relations empiriques comme celles de ZENER [10], pour l'évaluation des facteurs de fréquence A_o.

La situation est encore moins avancée pour décrire la diffusion des atomes de soluté en dilution infinie, indépendamment de celle des atomes de solvant. Les modèles en vigueur se limitent à évaluer $\Delta Q = Q_2 - Q_o$, différence des énergies d'activation pour l'hétéro et l'autodiffusion. Il y a deux types d'approches. La première considère que solvant et soluté ne diffèrent que par leur volume atomique et leurs constantes élastiques [11]. La deuxième ne prend en compte qu'un effet électronique. C'est le modèle bien connu de LAZARUS [12], repris par LE CLAIRE [13, 14] et établi pour une matrice de structure c.f.c.. GHATE [15] a adapté ce modèle au cas d'une structure h.c.. D'une façon générale, les résultats sont satisfaisants pour l'hétérodiffusion dans les métaux nobles [13, 14] et dans les métaux bivalents Zn [15] et Cd [16], en utilisant un potentiel de Thomas FERMI. Par contre le signe de ΔQ n'est pas prévu dans Al [17, 18].

Il était donc important de savoir si vis-à-vis de l'hétérodiffusion, le magnésium se rapprocherait plus des métaux bivalents Zn et Cd, que de son voisin dans la classification périodique : l'aluminium.

C'est avec cette idée, que LAL [19] a étudié la diffusion de Ag, In et Zn dans du magnésium polycristallin. Pour les trois solutés étudiés, Lal trouve $\Delta Q \simeq -3.5$ kcal/mole, ce qui semblerait montrer que l'effet de valence est négligeable. En fait, les valeurs expérimentales de ses énergies d'activation sont critiquables sur deux points, la pureté du magnésium utilisé (2000 ppm), et essentiellement, l'usage d'échantillons polycristallins, pour un matériau qui doit présenter une anisotropie de diffusion.

C'est pourquoi, nous avons repris cette étude en effectuant tous nos essais sur des monocristaux de Mg. Pour préciser s'il y a ou non un effet de valence, nous avons étudié l'hétérodiffusion des éléments de la cinquième période : Ag^{110m}, Cd^{109}, In^{114m}, Sn^{113} et Sb^{124}.

Pour accorder plus de crédit à la mesure de ΔQ, et la comparer avec profit aux modèles théoriques, nous avons redéterminé, à la suite de SHEWMON [20], les constantes d'autodiffusion du magnésium (même matériau, même technique expérimentale que pour l'hétérodiffusion).

D'autre part, nous avons réalisé quelques expériences de diffusion sous pression, pour avoir une idée du volume de la lacune dans le magnésium.

Avant de présenter les résultats obtenus, il nous paraît utile de faire le point sur l'état actuel de la théorie (Chapitre I). Au chapitre II, nous exposerons la méthode expérimentale utilisée, ainsi que les résultats de nos expériences.

Enfin, l'analyse de ces résultats sera présentée dans le chapitre III.

Chapitre I

CONSIDERATIONS SUR L'AUTO ET L'HETERODIFFUSION DANS LES METAUX A STRUCTURE HEXAGONALE COMPACTE.

Du point de vue macroscopique, le coefficient de diffusion D est le coefficient de proportionnalité entre le flux de matière et le gradient de concentration correspondant. Nous verrons comment il est possible de le mesurer à partir des courbes concentration-pénétration. Nous rappellerons ensuite rapidement la dépendance de D avec la température.

Du point de vue microscopique, la migration des atomes dans un solide se fait par des sauts élémentaires d'un site à un site voisin du réseau, par l'intermédiaire des défauts ponctuels ; D s'exprime donc en fonction des grandeurs liées à la fois aux sauts élémentaires, et aux défauts responsables de la diffusion. Nous développerons ce point de vue, en nous attachant plus particulièrement au cas des métaux de structure hexagonale compacte.

Enfin nous rappellerons les différents modèles qui permettent de relier les énergies d'activation d'hétérodiffusion à celles d'autodiffusion.

I. EXPRESSIONS DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION A L'ECHELLE MACROSCOPIQUE.

A. L'équation de Fick et ses solutions.

1 - L'équation de Fick pour un corps anisotrope.

La force agissant sur la diffusion d'un élément dans un autre, est le gradient de son potentiel chimique. Celui-ci s'explicite en fonction du gradient de concentration et on peut poser :

$$\vec{J} = - D \overrightarrow{grad\ C} \quad (1^{ere} \text{ Loi de Fick})$$

D, dépendant dans le cas général de C.

Quand le milieu est chimiquement homogène (corps pur ou alliage homogène) et si l'espèce diffusante est très diluée, D est une constante. Si le milieu est anisotrope D n'est plus une grandeur scalaire mais un tenseur et l'on a :

$$\vec{J} = - \bar{\bar{D}} \overrightarrow{grad\ C} \qquad (I.1)$$

L'équation de conservation de la matière s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \bar{\bar{D}}\, \Delta C \quad (2^{ième} \text{ loi de Fick}) \qquad (I.2)$$

Dans le système de ses axes principaux x, y, z, $\bar{\bar{D}}$ se diagonalise et l'équation (I.2) devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \qquad (I.3)$$

Dans le cas d'un réseau hexagonal, en raison de la symétrie d'ordre 3 de l'axe z (ou c), il n'y a plus que deux valeurs principales indépendantes du tenseur de diffusion. On posera :

$$D_z = D_{//} \quad \text{et} \quad D_x = D_y = D_{\perp}$$

Le coefficient de diffusion D_{θ} , dans une direction faisant l'angle θ avec l'axe c s'écrit :

$$D_{\theta} = D_{//} \cos^2\theta + D_{\perp} \sin^2\theta \qquad (I.4)$$

2 - Solutions de l'équation de Fick adaptée à nos conditions expérimentales.

Pour mesurer séparément $D_{//}$ et $D_{\perp}$, la méthode expérimentale la plus simple consiste à déposer sur un échantillon convenablement orienté, une couche mince du corps dont on veut étudier la diffusion. Ces atomes se trouvent en un temps court, en concentration suffisamment faible, pour que leurs interactions soient négligeables (D_{θ} indépendant de la concentration C).

Si l'échantillon est grand par rapport aux distances de diffusion (échantillon semi-infini) l'intégration de l'équation (I.3) [21, p. 137] conduit à l'expression :

$$C(x,t) = \frac{M}{(\pi D_{\theta} t)^{1/2}} \exp - \frac{x^2}{4 D_{\theta} t} \qquad (I.5a)$$

M est la masse déposée par unité de surface, et t le temps de l'expérience.

Le coefficient de diffusion est alors obtenu soit à partir de la pente de la droite : Log C = $f(x^2)$, pente égale à $- \frac{1}{4 D_{\theta} t}$, soit à partir de la mesure de la quantité de matière restant dans l'échantillon en fonction de x. Cette quantité m est égale à :

$$m = \int_x^{\infty} C(X,t)\, d\,X = M \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2(D_{\theta} t)^{1/2}}\right) \qquad (I.5b)$$

En utilisant du papier "gausso arithmétique", le rapport m/M en fonction de x est une droite, dont la pente est égale à $- \frac{1}{2 (D_{\theta} t)^{1/2}}$.

En général, on mesure la radioactivité d'un rayonnement émis, plutôt que la concentration. La deuxième méthode (I.5b) n'est alors utilisable que si le rayonnement émis a une énergie suffisante pour qu'on puisse négliger son absorption.

Les techniques de comptage de l'activité d'une tranche d x (I.5a) et de l'activité résiduelle (I.5.b) peuvent être menées de pair et doivent conduire, bien entendu, au même D_{θ}.

Dans le cas où la solubilité du dépôt est très faible, les conditions aux limites ne sont plus celles de la couche mince, mais celles où la concentration superficielle reste constante et égale à la limite de solubilité ; soit C_o cette valeur. L'intégrale de (I.3) est alors :

$$C(x,t) = C_o \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2(D_{\theta} t)^{1/2}}\right) \qquad (I.5c)$$

On obtient $D_{\textcircled{H}}$ à partir de la pente de la droite C/C_o en fonction de x sur papier gausso arithmétique.

B. Influence de la température sur les coefficients de diffusion.

Le coefficient de diffusion est une grandeur thermiquement activée et il s'écrit sous la forme :

$$D_{\textcircled{H}} = A_{\textcircled{H}} \exp - \frac{Q_{\textcircled{H}}}{RT} \qquad \text{(I.6 Loi d'Arrhénius)}$$

Dans cette expression, $A_{\textcircled{H}}$ est le facteur de fréquence (cm^2/s). $Q_{\textcircled{H}}$ est l'énergie d'activation de diffusion dans la direction $\textcircled{H}$.

Il existe des métaux pour lesquels cette loi n'est pas vérifiée : citons par exemple, les métaux de transition de structure cubique centrée Ti β, Zr β, Hf β, et U δ [22]. Cet écart à la loi d'Arrhénius est généralement attribué à l'existence d'au moins deux mécanismes de diffusion. On dit alors que ces métaux sont anormaux pour la diffusion, par opposition aux métaux dits normaux (c.f.c., h.c., et quelques c.c.) où le mécanisme lacunaire est seul en cause.

Le mouvement des atomes doit dépendre de l'énergie de cohésion du métal. Il était donc logique de relier le paramètre Q_o, énergie d'activation d'autodiffusion, à des grandeurs liées à la cohésion, par exemple, la température de fusion T_f ou la chaleur latente de fusion L_f. C'est l'idée qui a conduit aux relations empiriques suivantes :

relation de Van Liempt : $Q_{o\ kcal/m} = 34\ T_f\ ^{\circ}K$ (I.7)

relation de Nachtrieb : $Q_o = 16{,}5\ L_f$

Pour A_o, facteur de fréquence pour l'autodiffusion, on a constaté qu'en général : $10^{-1} < A_o < 10\ cm^2/s$ [21, p. 511]. Toutes ces relations empiriques sont bien suivies pour les métaux normaux, mais ne donnent pas une analyse microscopique du phénomène de diffusion. Nous allons étudier au stade atomique, le processus de diffusion, et montrer que l'on peut expliciter les paramètres A_o et Q_o en fonction des grandeurs physiques liées au métal.

II. EXPRESSIONS DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION A L'ECHELLE MICROSCOPIQUE.

Nous pouvons assimiler le mouvement d'un atome marqué, par exemple un atome radioactif, à un mouvement purement aléatoire seulement sous les conditions suivantes :

1 - Le mouvement de chaque atome marqué est indépendant du mouvement de tous les autres atomes marqués.
Cette condition est remplie pour les études d'autodiffusion et d'hétérodiffusion à dilution infinie.

2 - Les sauts successifs d'une même particule sont indépendants les uns des autres.

Considérons le mécanisme lacunaire ; le parcours d'une lacune dans un métal A pur est entièrement aléatoire puisque la lacune a toujours la même probabilité de sauter dans chacun des types de directions possibles. Par contre celui d'un radiotraceur A* ne l'est pas. En effet, après un premier échange avec une lacune

voisine, la probabilité du saut inverse (celui qui annule le premier) est plus grande que tous les autres. Ceci, parce que les lacunes sont en concentration relativement faible ($\simeq 10^{-4}$ au point de fusion). On dit qu'il y a corrélation. La direction de l'échange n - 1 influe sur celle de l'échange n et la condition 2 n'est plus satisfaite.

Pour se ramener à la condition 2, on introduit un facteur f, appelé facteur de corrélation, et qui permet de ne considérer que les sauts efficaces pour la diffusion, que l'on pourra analyser dans le cadre de la théorie du mouvement aléatoire.

Nous allons en rappeler les différents résultats, avant de les appliquer au cas de l'auto et de l'hétérodiffusion dans les métaux à structure h.c.

Les rappels sur la théorie du facteur de corrélation sont extraits en grande partie du travail de synthèse effectué par M. GERL [23].

A. Diffusion aléatoire - Diffusion corrélée.

On montre [24] que le coefficient de diffusion D_x, dans une direction x, est lié au parcours quadratique moyen des atomes par la relation :

$$D_x = \lim_{t \to o} \frac{< X^2 (t) >}{2\,t}$$

où $< X^2 (t) >$ est le parcours quadratique moyen des atomes pendant le temps t. En l'absence de forces extérieures (champ électrique, gradient de température, etc ...) la limite sur le temps peut être omise c'est-à-dire : $D_x = \frac{< X^2 (t) >}{2\,t}$ quel que soit t.

En explicitant X, en fonction des sauts élémentaires on a :

$$D_x = \frac{1}{2\,t} \left[< \sum_{i=1}^{n} x_i^{\,2} > + 2 < \sum_{i=1}^{n} \sum_{i'=i+1}^{n} x_i\, x_{i'} > \right]$$

où x_i est la projection du ième saut de la série des n sauts.

Quand les sauts successifs sont indépendants les uns des autres :

$$< \sum_{i=1}^{n} \sum_{i'=i+1}^{n} x_i\, x_{i'} > = 0$$

et le mouvement est vraiment aléatoire. Quand il y a corrélation, cette moyenne n'est pas nulle et son calcul permet d'évaluer le facteur de corrélation. Supposons qu'il y ait ν types de sauts, différant soit par leur projection x_α ($\alpha = 1 \ldots \nu$) sur l'axe x, soit par leur symétrie. Dans n sauts, nous aurons n_α sauts du type α. Soit :

$$D_x = \frac{1}{2} \left[< \sum_{\alpha=1}^{\nu} \frac{n_\alpha}{t}\, x_\alpha^2 > + < \sum_{i=1}^{n} \sum_{\alpha=1}^{\nu} \frac{n_\alpha}{t}\, x_\alpha\, x_{\alpha,i} > \right]$$

$x_{\alpha,i}$ représente, dans la notation de MULLEN [25], la projection du ième saut consécutif à un saut du type α.

Or $\frac{n_\alpha}{t} = \Gamma_\alpha$, fréquence de saut de type α ; et comme x_α a une longueur bien définie on a :

$$D_x = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{\nu} \Gamma_\alpha x_\alpha^2 \left[1 + \frac{2 \sum_{i=1}^{\infty} \langle x_\alpha x_{\alpha,i} \rangle}{x_a^2} \right] \qquad (I.8)$$

ou :

$$D_x = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{\nu} f_{\alpha,x} \Gamma_\alpha x_\alpha^2 \qquad (I.8bis)$$

où les $f_{\alpha,x}$ sont les facteurs de corrélation partiels.
Pour la diffusion des lacunes dans un métal, les sauts se faisant au hasard, nous avons $f^L_{\alpha,x} = 1$. La fréquence de saut Γ_α sera la probabilité par seconde ω_α de franchir la barrière de saut d'où le coefficient $D_{\ell,x}$ de la lacune

$$D_{\ell,x} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{\nu} \omega_\alpha x_\alpha^2 = \sum_{\alpha=1}^{\nu} D_\alpha^{hasard} \qquad (I.9)$$

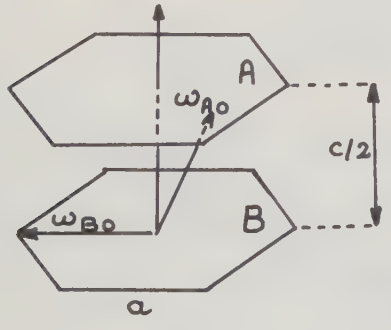
Pour la diffusion d'un atome marqué, la fréquence de sauts Γ_α est liée à la probabilité C_α de trouver une lacune à la distance x_α. Dans un métal pur, C_α n'est autre que la concentration en lacunes C_o^ℓ. Après un premier échange atome-lacune, les chemins effectués par la lacune pour se présenter sur l'un quelconque des 12 sites en premiers voisins ne sont pas équivalents si bien que $\langle x_\alpha \cdot x_{\alpha,i} \rangle \neq 0$.
Le coefficient de diffusion D_x^*, mesuré expérimentalement sera :

$$D_x^* = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{\nu} f_{\alpha,x} C_\alpha \omega_\alpha x_\alpha^2 = \sum_{\alpha=1}^{\nu} f_{\alpha,x} c_\alpha D_\alpha^{hasard} \qquad (I.9bis)$$

Nous allons expliciter ces expressions au cas des métaux à structure h.c. pour l'auto et l'hétérodiffusion.

B. Application à l'autodiffusion.

1 - Expression du coefficient de diffusion de la lacune.



- Figure I.1 -

Pour la structure h.c., il y a deux distances de proches voisins, donc deux fréquences d'échange lacune-atome de solvant : La fréquence $\omega_{B,o}$ pour un saut de type basal, la fréquence $\omega_{A,o}$ entre deux plans adjacents (Fig. I.1). Pour la contribution à la diffusion suivant une direction dense du plan de base, nous aurons par seconde :

$2\,\omega_{B,o}$ sauts qui ont pour projection $\pm a$
$4\,\omega_{B,o}$ sauts qui ont pour projection $\pm \frac{a}{2}$
$4\,\omega_{A,o}$ sauts qui ont pour projection $\pm \frac{a}{2}$
$2\,\omega_{A,o}$ sauts qui ont pour projection 0

D'où d'après l'équation (I.9) :

$$D_{\ell,\perp} = \frac{1}{2}\left[2\,\omega_{Bo}\,a^2 + 4\,\omega_{Bo}\,\left(\frac{a}{2}\right)^2\right] + 4\,\omega_{Ao}\,\left(\frac{a}{2}\right)^2 = \frac{a^2}{2}\left[3\,\omega_{Bo} + \omega_{Ao}\right]$$

Et suivant l'axe c :

$6\,\omega_{Bo}$ sauts qui ont pour projection 0
$6\,\omega_{Ao}$ sauts qui ont pour projection $\pm \frac{c}{2}$

d'où : $$D_{\ell,//} = \frac{3}{4}\,\omega_{Ao}\,c^2$$

2 - Expression des coefficients d'autodiffusion $D^*_{\perp,o}$ et $D^*_{//,o}$

De l'équation (I.9bis) on tire :

$$D^*_{\perp,o} = \frac{a^2}{2}\left(3\,f_{Bx,o}\,\omega_{Bo}\,C_o^{\ell} + f_{Ax,o}\,\omega_{Ao}\,C_o^{\ell}\right) \qquad (I.10)$$

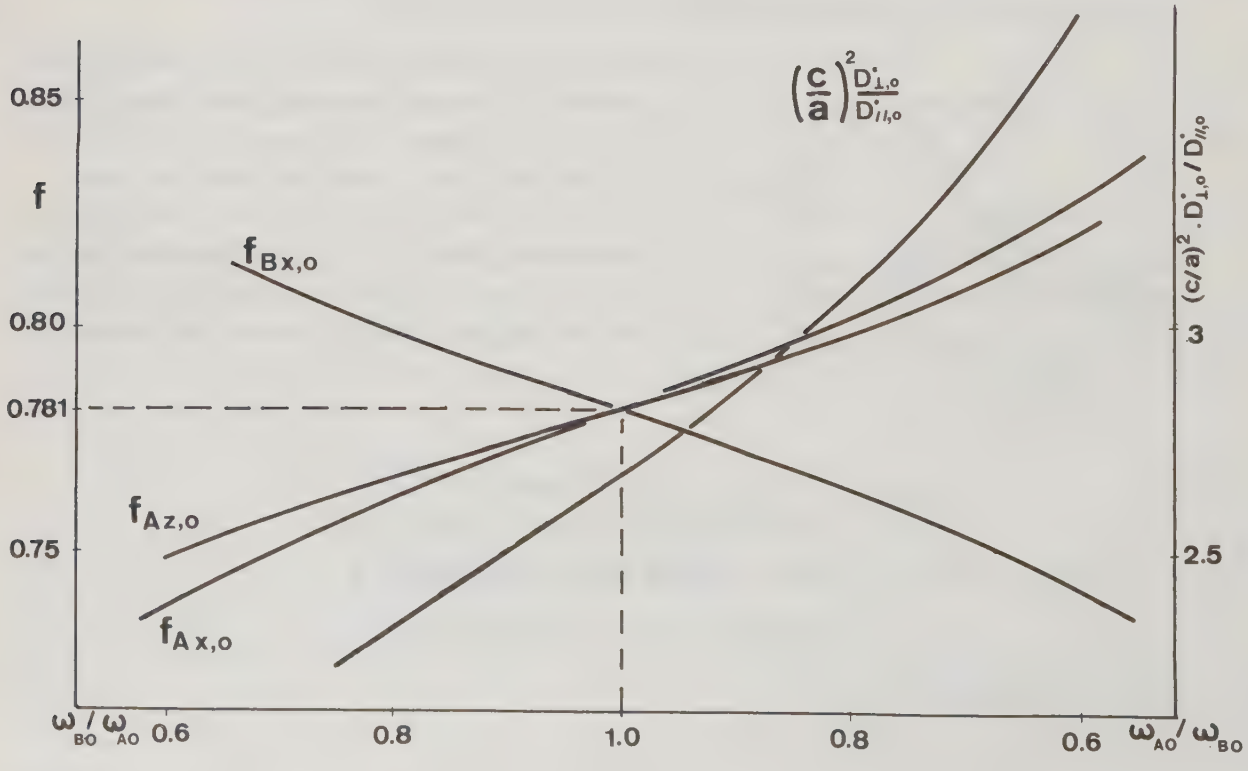
$$D^*_{//,o} = \frac{3c^2}{4}\,f_{Az,o}\,\omega_{Ao}\,C_o^{\ell}$$

$f_{Bx,o}$ est le facteur de corrélation partiel d'autodiffusion, relatif à une direction x du plan de base, et consécutif à un premier saut de type B. On définirait de façon similaire les autres facteurs de corrélation partiels $f_{Ax,o}$ et $f_{Az,o}$, z étant la direction de l'axe c.

L'expression de l'anisotropie est immédiate :

$$\left(\frac{c}{a}\right)^2 \frac{D^*_{\perp,o}}{D^*_{//,o}} = 2\,\frac{f_{Bx,o}}{f_{Az,o}}\,\frac{\omega_{Bo}}{\omega_{Ao}} + \frac{2}{3}\,\frac{f_{Ax,o}}{f_{Az,o}} \qquad (I.11)$$

3 - Détermination des facteurs de corrélation. Calcul de MULLEN [25].



- Fig. I.2 : Facteurs de corrélation en fonction du rapport des fréquences de saut -

Mullen utilise un calcul matriciel pour trouver la probabilité d'occupation d'un site donné après n sauts de la lacune, après un échange avec l'atome marqué. Il fait l'hypothèse que si la lacune s'éloigne au-delà d'une certaine limite entourant l'atome de traceur, son retour sera aléatoire. Dans son calcul, cette région comprend, pour le réseau h.c., 220 atomes. Le calcul nécessite l'emploi de l'ordinateur. Sur la figure I.2, nous donnons les trois facteurs de corrélation f_{Axo}, f_{Bxo} et f_{Azo} ainsi que l'anisotropie : $(\frac{c}{a})^2 \frac{D^*_{\perp,o}}{D^*_{//,o}}$ obtenus par Mullen en fonction du rapport des fréquences de saut : $r = \frac{\omega_{Bo}}{\omega_{Ao}}$. A partir des valeurs expérimentales de $D^*_{\perp,o}$ et $D^*_{//,o}$ on en déduit r, puis les facteurs de corrélation partiels.

4 - Conditions d'identification des coefficients de diffusion à une loi d'Arrhénius.

Nous allons montrer que l'on peut retrouver à partir des équations (I.10) les lois expérimentales (I.6) moyennant certaines hypothèses.

Il est bien connu que la concentration des lacunes C_o^ℓ suit la loi de Boltzmann :

$$C_o^\ell = \exp - \frac{G_o^f}{k\,T}$$

où G_o^f est l'énergie libre de formation d'une lacune.

En toute rigueur, la configuration de col n'étant pas un état d'équilibre, la probabilité qu'un atome acquiert une énergie suffisante pour s'échanger avec la lacune, ne peut être une loi de Boltzmann. La théorie dynamique du saut atomique de RICE [26] montre toutefois que l'on peut écrire :

$$\omega_{A,o} = \frac{\nu_o}{12} \exp - \frac{G^m_{A,o}}{k\,T}$$

$$\omega_{B,o} = \frac{\nu_o}{12} \exp - \frac{G^m_{B,o}}{k\,T}$$

ν_o est la fréquence moyenne de vibration de l'atome.

Si l'on excepte la perturbation apportée par le voisinage de la lacune, ν_o est de l'ordre de la fréquence moyenne de Debye.

$G^m_{A,o}$ est l'énergie pour franchir la position de col au cours d'un saut de type A.

Avec la théorie de Rice, on suppose que $G^m_{A,o}$ et $G^m_{B,o}$ s'apparentent à des enthalpies libres que l'on peut décomposer en termes d'entropie S et d'enthalpie H.

Finalement, les coefficients d'autodiffusion s'écrivent, si les énergies sont relatives à une mole de solvant :

$$D^*_{//,o} = \nu_o \frac{c^2}{16} f_{Az,o} \exp \frac{(S^f_o + S^m_{A,o})}{R} \exp - \frac{(H^f_o + H^m_{A,o})}{R\,T} \qquad (I.12)$$

$$D^*_{\perp,o} = \nu_o \frac{a^2}{8} f_{Bx,o} \exp \frac{(S^f_o + S^m_{B,o})}{R} \exp - \frac{(H^f_o + H^m_{B,o})}{R\,T}$$

$$+ \nu_o \frac{a^2}{24} f_{Ax,o} \exp \frac{S^f_o + S^m_{A,o}}{R} \exp - \frac{(H^f_o + H^m_{A,o})}{R\,T}$$

(R = 1.98 cal/mole/°K)

Nous voyons donc que les équations (I.12) seront identifiables aux lois d'Arrhénius (I.6) seulement aux conditions suivantes :

- Les facteurs de corrélation sont indépendants de la température. Contrairement au cas de la structure c.f.c. ou c.c. les facteurs de corrélation ne sont plus géométriques. Leur dépendance avec la température est toutefois négligeable. Par exemple, à partir des courbes de la figure I.2 et des valeurs expérimentales de $\frac{D^*_{\perp,o}}{D^*_{//,o}}$, prises à chaque température dans Be [27], Zn [28, 29] et Cd [16] on aurait :

$$C_{Ao} = R \frac{\partial \text{ Log } f_{Azo}}{\partial\, 1/T} < 0.3 \text{ kcal/mole}$$

On peut donc écrire :

$$A_{//o} \simeq \nu_o \frac{c^2}{16} f_{Az,o} \exp \frac{S^f_o + S^m_{Ao}}{R}$$

et

$$Q_{//o} \simeq H^f_o + H^m_{A,o}$$

- Pour l'équation (I.12) relative à la diffusion basale, il faut admettre de plus, que $H^m_{Bo} \simeq H^m_{Ao}$ pour procéder à l'identification. De toute façon, la précision dans les mesures de $D^*_{\perp,o}$ ne permet pas de déceler une courbure de Log $D^*_{\perp,o}$ en fonction de 1/T pour Be, Zn et Cd.

5 - Expressions des volumes d'activation pour l'autodiffusion.

Si l'on applique une pression (p), à température constante, à un échantillon, nous modifions l'énergie libre de formation des lacunes et donc leur concentration d'équilibre en vertu de la relation thermodynamique :

$$G^f_o = U^f_o + p\,\Delta V^f_o - T\,S^f_o$$

$\Delta V^f_o = (\frac{\partial G^f_o}{\partial p})_T$ est le volume de formation de la lacune.

On aurait de même $\Delta V^m_o = (\frac{\partial G^m_o}{\partial p})_T$ volume d'activation pour la migration.

Le volume d'activation pour la diffusion est la somme de $\Delta V^f_o + \Delta V^m_o$.

Dans un métal à structure hexagonale, nous aurons deux volumes d'activation d'autodiffusion, celui relatif au saut basal $\Delta V_{\perp,o}$ et celui relatif au saut non basal $\Delta V_{//,o}$. D'après (I.12) nous aurons :

$$\Delta V_{//,o} = - RT \left(\frac{\partial \text{ Log } D^*_{//,o}}{\partial p}\right)_T + RT \left(\frac{\partial \text{ Log } (c^2/16.\nu_o.f_{Azo})}{\partial p}\right)_T \qquad (I.13)$$

$$\Delta V_{\perp,o} = - RT \left(\frac{\partial \text{ Log}(D^*_{\perp,o} - \gamma D^*_{//,o})}{\partial p}\right)_T + RT \left(\frac{\partial \text{ Log}(a^2/8.\nu_o.f_{Bxo})}{\partial p}\right)_T$$

avec $\gamma = \frac{2}{3} \frac{a^2}{c^2} \frac{f_{Ax,o}}{f_{Az,o}}$

Puisque l'analyse des courbes de diffusion se fait à pression ambiante, on a :

$$\frac{\partial \text{ Log } c^2}{\partial p} = \frac{\partial \text{ Log } a^2}{\partial p} = 0$$

On peut évaluer les termes $\frac{\partial \text{ Log } f}{\partial p}$ avec les courbes de Mullen de la figure I.2, comme nous l'avions mentionné pour $\frac{\partial \text{ Log } f_{Az,o}}{\partial 1/T}$.

Nous verrons dans le chapitre III, que ces termes sont négligeables.

Enfin l'évaluation du terme $(\frac{\partial \text{ Log } \nu_o}{\partial p})_T$ est classique. En utilisant la relation de Grüneisen on a :

$$(\frac{\partial \text{ Log } \nu_o}{\partial p})_T = \frac{3 \alpha \Omega}{C_v} \qquad (I.14)$$

où α est le coefficient de dilatation volumique
C_v la chaleur spécifique molaire à volume constant
Ω le volume atomique

A 500°C, température de nos expériences sous pression, ce terme correctif représente 0,023 Ω.

En première approximation, les volumes d'activation $\Delta V_{//,o}$ et $\Delta V_{\perp,o}$ seront donnés par les pentes des droites Log $D_{//o}$ et Log $(D_{\perp,o} - \sigma D_{//,o})$ en fonction de la pression à température constante.

C. Application à l'hétérodiffusion.

1 - Expressions des coefficients d'hétérodiffusion.

Comme nous l'avons fait pour l'autodiffusion, nous exprimerons les coefficients d'hétérodiffusion sous la forme :

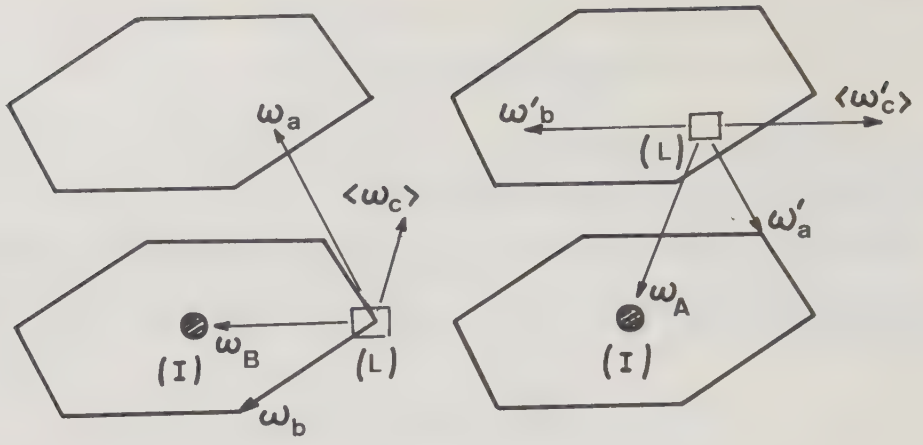
$$D^*_{//} = \nu \frac{c^2}{16} f_{Az} \exp \frac{S^f_A + S^m_A}{R} \exp - \frac{(H^f_A + H^m_A)}{R\,T} \qquad (I.15)$$

$$D^*_{\perp} = \nu \frac{a^2}{8} f_{Bx} \exp \frac{S^f_B + S^m_B}{R} \exp - \frac{(H^f_B + H^m_B)}{R\,T} + \nu \frac{a^2}{24} f_{Ax} \exp \frac{S^f_A + S^m_A}{R} \exp - \frac{(H^f_A + H^m_A)}{R\,T}$$

ν est la fréquence moyenne de vibration de l'atome de soluté.
H^f_A (H^f_B) et S^f_A (S^f_B) sont respectivement l'enthalpie et l'entropie de formation d'une lacune près d'un atome de soluté dans la configuration A (B).
H^m_A(H^m_B) et S^m_A(S^m_B) sont les termes semblables pour la migration.

2 - Détermination des facteurs de corrélation. Théorie d'HUNTINGTON et GHATE [30]

Pour rendre compte des facteurs de corrélation partiels f_{Az}, f_{Ax} et f_{Bx} relatifs à l'hétérodiffusion dans les hexagonaux, Huntington et Ghate définissent 8 fréquences de saut pour la lacune (Fig. I.3) :



a. (I) & (L) dans le même plan de base

b. (I) & (L) dans des plans de base adjacents

- Fig. I.3 : Fréquences de saut pour l'hétérodiffusion -

ω_B et ω_A sont les fréquences d'échange L-I, dans la configuration A et B.

ω_a et ω'_a sont les fréquences non dissociatives du complexe L-I, la lacune effectuant un saut de type A.

ω_b et ω'_b sont les fréquences non dissociatives de L-I, la lacune effectuant un saut de type B.

$\langle\omega_c\rangle$ et $\langle\omega'_c\rangle$ sont les moyennes des 7 fréquences de saut dissociatives du complexe, L et I étant initialement dans le même plan de base et dans des plans de base différents.

En réalité, une lacune qui a effectué un saut dissociatif ω_c ou ω'_c a une probabilité F' de revenir en position de premier voisin de l'impureté.

Il n'y a donc que $7\ (1-F')\langle\omega'_c\rangle$ fréquences effectives de dissociation du complexe L-I.

Dans le cas d'un réseau c.f.c., l'influence du retour de la lacune après un saut dissociatif sur le facteur de corrélation, a été étudié par MANNING [31]. Quand la fréquence ω_4 des sauts réassociatifs est égale à la fréquence ω_o dans le métal pur on a :

$$F = 1 - F' = 0.736$$

GHATE [15] utilise cette valeur qui est approchée pour le réseau h.c. En partant de l'équation générale (I.8), on obtient les trois facteurs de corrélation partiels (Annexe A) :

$$f_{Az} = \frac{2\,\omega'_a + 7\,F\langle\omega'_c\rangle}{2\,\omega_A + 2\,\omega'_a + 7\,F\langle\omega'_c\rangle} \qquad \text{(I.16a)}$$

$$f_{Ax} = 1 - 2.\frac{3\,\omega'_a\,\omega_B + (\Omega_B - \omega_b)\,\omega_A}{(\Omega_A + \omega'_b)(\Omega_B - \omega_b) - 3\,\omega_a\,\omega'_a} \qquad \text{(I.16b)}$$

$$f_{Bx} = 1 - \frac{2.\,\omega_A\,\omega_a + \omega_B\,(\Omega_A + \omega'_b)}{(\Omega_A + \omega'_b)(\Omega_B - \omega_b) - 3\,\omega_a\,\omega'_a} \qquad \text{(I.16c)}$$

avec : $\Omega_A = 2\,\omega_A + 2\,\omega_b' + 2\,\omega_a' + 7\,F < \omega_c' >$

et : $\Omega_B = 2\,\omega_B + 2\,\omega_b + 2\,\omega_a + 7\,F < \omega_c >$

Alors que f_{Az} s'exprime d'une façon simple en fonction de 3 fréquences de saut, la connaissance de f_{Ax} et f_{Bx} nécessite 8 fréquences.

3 - Application de la théorie de (G) et (H) au cas de l'empilement parfaitement compact et de l'autodiffusion dans les h.c.

a), On vérifie très facilement que lorsque la structure est parfaitement compacte ($c/a = \sqrt{8/3}$), les 8 fréquences de sauts se réduisent à 3 fréquences indépendantes :

$$\omega_A = \omega_B = \omega_2$$
$$\omega_a = \omega_b = \omega_b' = \omega_a' = \omega_1$$
$$< \omega_c > = < \omega_c' > = < \omega_3 >$$

Alors les 3 facteurs de corrélation sont égaux au facteur de corrélation f_2 d'une structure c.f.c. :

$$f_{Az} = f_{Ax} = f_{Bx} = \frac{\omega_1 + 7/2\ F < \omega_3 >}{\omega_2 + \omega_1 + 7/2\ F < \omega_3 >}$$

b) Pour l'autodiffusion, nous avons vu que la méthode de Mullen repose sur un calcul numérique qui simule le mouvement de la lacune dans un cristal, afin de tenir compte du retour possible de la lacune auprès de l'atome marqué, après un saut dissociatif.
Ici, en se donnant a priori la proportion F des sauts réellement dissociatifs, nous pouvons donner une expression analytique des facteurs de corrélation pour l'autodiffusion.
En posant :

$$\omega_A = \omega_a' = \omega_a = \omega_{Ao}$$
$$\omega_B = \omega_b' = \omega_b = \omega_{Bo}$$

et en prenant : $F = 0{,}736$

nous trouvons :

$$f_{Az,o} = \frac{4{,}208 + 2.994\ r}{6{,}208 + 2{,}994\ r}$$

$$f_{Ax,o} = \frac{15{,}478\ r^2 + 22{,}651\ r + 8{,}902}{15{,}478\ r^2 + 30{,}859\ r + 13{,}846} \qquad (I.17)$$

$$f_{Bxo} = \frac{9{,}534\ r^2 + 24{,}651\ r + 12{,}846}{15{,}478\ r^2 + 30{,}859\ r + 13{,}846}$$

où r est le rapport des fréquences de sauts ω_{Bo}/ω_{Ao}

Nous avons vérifié que les courbes ainsi obtenues sont pratiquement confondues avec celles de Mullen.

III. MODELES THEORIQUES POUR LE CALCUL DE ΔQ.

Nous avons vu dans le paragraphe II, que l'énergie d'autodiffusion était la somme de l'énergie de formation et de migration de la lacune. Le calcul de ces deux quantités nécessite la connaissance du potentiel d'interaction de paire [32] et l'utilisation de l'ordinateur pour simuler soit la relaxation du cristal autour de la lacune, soit la position des autres atomes pendant le saut. En fait, le calcul exact de l'énergie de formation de la lacune serait très complexe. H_o^f est la somme de l'énergie nécessaire pour extraire un atome de son site et le mettre à la surface du cristal, et de l'énergie de relaxation du cristal autour du site vacant. Il faudrait donc tenir compte des modifications du potentiel de paire à la surface et près de la lacune. Ces effets sont négligés dans la détermination de H_o^f [7,8] ou alors les auteurs limitent leurs ambitions à ne calculer que H_o^m [9] où les termes relatifs à la surface n'interviennent pas. Alors que dire de la complexité du problème si l'on ajoutait à cela la perturbation d'un atome de soluté ?

Par contre, il est beaucoup plus facile de prévoir la différence ΔQ des énergies d'activation pour l'hétéro et l'autodiffusion.

Si l'on se reporte aux équations I.6, I.12 et I.15, et que l'on prenne la dérivée logarithmique de ces expressions nous obtenons :

$$\Delta Q_{//} = Q_{//} - Q_{//o} = (H_A^f - H_o^f) + (H_A^m - H_{A,o}^m) - C_A + C_{Ao}$$

$$\Delta Q_{//} = \Delta H_A^f + \Delta H_A^m - \Delta C_A \qquad \text{(I.18)}$$

avec :

$$C_A = R \frac{\partial \text{ Log } f_{Az}}{\partial (1/T)}$$

Les deux types de sauts qui contribuent à la diffusion perpendiculaire à l'axe c, ne permettent pas de donner une expression simple de $\Delta Q_{\perp}$.

Les modèles existants, considèrent que la variation d'énergie apportée à H_o^f, H^f, ou à H_o^m, H^m, par la présence du soluté est due, soit à une différence de taille, soit à une différence de charge entre cet atome de soluté et l'atome de solvant.

L'effet stérique se traite avec les concepts de la théorie élastique. Nous donnerons le principe du calcul de SWALIN [11] dans l'annexe B. Nous en reprendrons certains arguments dans la discussion du chapitre III.

Les modèles électroniques supposent les charges ioniques ponctuelles (donc pas d'effet de taille). Dans la théorie de LAZARUS [12], ΔH^f est l'interaction électrostatique de la lacune et de l'impureté, traitée dans l'approximation de Thomas Fermi ; tandis que ΔH^m correspond au changement de constantes élastiques appropriées du solvant, dû à la présence de l'impureté. Selon Lazarus, son calcul de ΔQ est très approché par suite de la détermination assez intuitive de ΔH^m et de la non prise en compte des effets de corrélation. C'est pourquoi nous ne parlerons ici que du modèle de LE CLAIRE [13,14], qui est un raffinement de celui de Lazarus.

A. Modèle de LE CLAIRE appliqué aux métaux h.c. [15].

1 - Principe de la méthode.

L'impureté est considérée comme une charge ponctuelle $Z = z_2 - z_o$ où z_2 est la valence du soluté, et z_o la valence du solvant. Cette charge introduit une perturbation dans le gaz d'électrons : ceux-ci se réarrangent autour d'elle, de façon qu'il n'y ait pas de champ électrique dans le métal à longue distance. L'écran d'électrons ainsi formé est traité dans l'approximation de l'électron libre. Suivant les hypothèses de calcul, nous arrivons à des formes différentes du potentiel perturbateur V (r) de l'impureté (voir paragraphe IV).

La méthode de Le Claire consiste à calculer la différence ΔQ en terme d'interaction électrostatique du potentiel V (r) et de la charge ponctuelle $- z_o$ de la lacune, située à des distances appropriées de l'impureté. Ces distances, qui sont identiques pour la configuration d'auto et d'hétérodiffusion, se calculent aisément dans la mesure où la relaxation n'est pas prise en compte.

2 - Expression des différents termes de ΔQ

a), Calcul de $\Delta H_A^f + \Delta H_A^m$

. ΔH_A^f

C'est l'énergie de liaison L-I pour la distance λ_A des premiers voisins :

$$\Delta H_A^f = - z_o \, V \, (\lambda_A) \qquad (*)$$

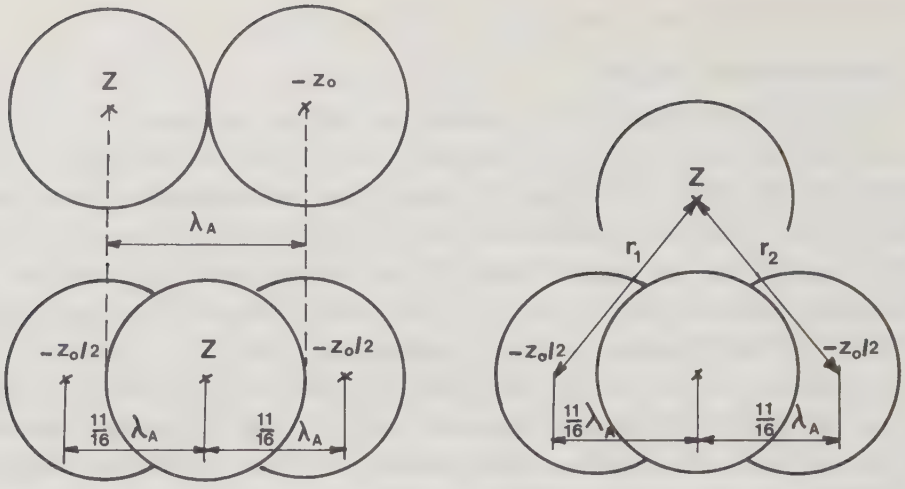
avec :

$$\lambda_A = \left(\frac{a^2}{4} + \frac{c^2}{3} \right)^{1/2}$$

. ΔH_A^m

C'est la différence entre l'énergie d'échange de la lacune avec le soluté, et celle de la lacune avec le solvant.
Les atomes du réseau sont supposés occuper la même position durant le saut de l'atome de solvant et de celui du soluté.
Dans ce cas, ΔH_A^m est la différence entre l'énergie de liaison I - et 2 demi-lacunes pour la configuration de col, et l'énergie de liaison pour la position stable, c'est-à-dire ΔH_A^f.
Le schéma des deux demi-lacunes de charge - z/2 qui entourent l'ion en position de col a été proposé par HUNTINGTON [33] (figure I.5a). Les deux charges $- z_o/2$ sont situées au centre de gravité des deux hémisphères à une distance 11/16 λ_A de la position de col.

(*) Les calculs d'énergie électrostatique sont faits en unités atomiques :
$e = m = \hbar = 1$.



a- Saut de l'atome de soluté b- Saut de l'atome de solvant

- Fig. I.5 : Modèle des deux demi-lacunes au col -

$$\Delta H_A^m = 2(- z_o/2)\ V\ (\frac{11}{16}\lambda_A) - \Delta H_A^f$$

L'énergie de liaison L-I pour la position stable n'apparaît pas d'une façon explicite dans l'expression de $\Delta Q_{//}$ qui devient :

$$\Delta Q_{//} = - z_o\ V\ (\frac{11}{16}\lambda_A) - \Delta C_A \qquad (I.19)$$

b), Calcul du terme ΔC_A

Expression de f_{Az} en fonction des différents ΔH^m

Nous avons vu (paragraphe II-C-2) que le facteur de corrélation f_{Az} s'exprime en fonction de 3 fréquences de sauts de lacune ω_a', ω_c' et ω_A. Comme pour le saut lacune-impureté, nous pouvons associer à chaque fréquence de saut lacune-solvant, une barrière de saut $G_a'^m$ ou $G_c'^m$, avec une fréquence de vibration ν_a' et ν_c'

$$\omega_a' = \nu_a' \exp(- G_a'^m / RT) = \nu_a' \exp(S_a'^m / R) \exp(- H_a'^m / RT)$$

$$\omega_c' = \nu_c' \exp(- G_c'^m / RT) = \nu_c' \exp(S_c'^m / R) \exp(- H_c'^m / RT)$$

Pour la lacune loin de l'impureté, nous avons :

$$\omega_{Ao} = \nu_o \exp(S_{Ao} / R) \exp(- H_{A,o}^m / RT)$$

En divisant numérateur et dénominateur de l'expression du facteur f_{Az} (I-16a) par ω_{Ao} et en supposant :

- $\frac{\nu'_a}{\nu_o} = \frac{\nu'_c}{\nu_o} = 1$ puisque ces termes sont relatifs à des vibrations du solvant.

- Que les différences d'entropie disparaissent puisque les configurations d'auto et d'hétérodiffusion sont les mêmes, nous obtenons :

$$f_{Az} = \frac{2 \exp(-\Delta H_a'^m / RT) + 7 F \langle \exp(-\Delta H_c'^m / RT) \rangle}{2 \exp(-\Delta H_a'^m / RT) + 2 \nu/\nu_o \exp(-\Delta H_A^m / RT) + 7 F \langle \exp(-\Delta H_c'^m / RT) \rangle} \quad (I.20)$$

Avec : $\Delta H_a'^m = H_a'^m - H_{Ao}^m$ et $\Delta H_c'^m = H_c'^m - H_{A,o}^m$

- $\Delta H_a'^m$

Avant le saut non dissociatif lacune-atome de solvant, la lacune est à une distance λ_A de l'impureté. En position de col, les deux demi-lacunes sont bien à une distance $\frac{11}{16}\ \lambda_A$ de l'atome au col, mais cette fois, à des distances r_1 et r_2 de l'impureté située sur un site du réseau, origine du potentiel perturbateur V (r) (Fig. I.5b).

Par un raisonnement simple, nous pouvons calculer r_1 et r_2 en fonction de c et a (Tableau I) :

$$\Delta H_a'^m = -\frac{z_o}{2} V(r_1) - \frac{z_o}{2} V(r_2) - \Delta H_A^f$$

- $\Delta H_c'^m$

Il y a 7 sauts dissociatifs soit :

$$\sum_{i=1}^{7} \exp(-\Delta H_{ic}'^m / RT) = 7 \exp(-\Delta H_c'^m / RT)$$

Comme pour $\Delta H_a'^m$, il faut calculer les distances r_1 et r_2 pour chaque type de sauts dissociatifs. Etant donné la symétrie du cristal, il n'y a en fait que 3 types différents de sauts dissociatifs.

- Calcul de C_A

En combinant le rapport des coefficients $D_{//} / D_{//o}$ et l'équation (I.18) de $\Delta Q_{//}$ on obtient :

$$\frac{\nu}{\nu_o} = \frac{A_{//}}{A_{//o}} \frac{f_{Azo}}{f_{Az}} \exp \frac{\Delta C_A}{R T} \quad (I.20bis)$$

et en reportant cette expression dans l'équation I.20 nous trouvons une équation implicite en C_A :

$$C_A = K \exp(-\Delta H_A^m / RT) \frac{A_{//}}{A_{//o}} f_{Azo} \exp \frac{(C_A - C_{Ao})}{R T} \quad (I.21)$$

avec :

$$K = \frac{(\Delta H_A^m - \Delta H_a'^m) \exp(-\Delta H_a'^m / RT) + 7/2\ F\ (\Delta H_A^m - \Delta H_c'^m) \exp(-\Delta H_c'^m / RT)}{\left[\exp(-\Delta H_a'^m / RT) + 7/2\ F \exp(-\Delta H_c'^m / RT)\right]^2}$$

La méthode de calcul de C_{Ao} est indiquée paragraphe II.B.4.

Remarques

- Il est à noter que pour calculer C_A, il faut utiliser les valeurs expérimentales des facteurs de fréquence $A_{//}$ et $A_{//o}$.

- Il nous est arrivé de ne trouver aucune solution réelle à l'équation implicite (I.21). Nous examinons dans l'annexe B à quelles conditions cette équation admet des solutions ayant une réalité physique.

Nous les résumons dans le Tableau II, en rappelant qu'elle ne sont valables, pour les métaux usuels, qu'en utilisant un potentiel de type Thomas Fermi ou Hartree (Annexe D).

Tableau II

$V(\frac{11}{16}\lambda)$	C_A	Effet sur $\Delta Q_{//}$	f_{Az}
>0	$-z_o V(\frac{11}{16}\lambda) < C_A < 0$	$z_o V(\frac{11}{16}\lambda) < \Delta Q_{//} < 0$	< 0.78
<0	. 0 solution		
	. 2 solutions En général 1 seule correspond à $f < 1$ et $0 < C_A << RT$	$\Delta Q_{//} \simeq - z_o V(\frac{11}{16}\lambda) > 0$	$f \sim 1$

c), Calcul des facteurs de corrélation f_{Az}, f_{Bx}, f_{Ax}.

Nous possédons toutes les valeurs nécessaires au calcul de f_{Az} :

$$f_{Az} = 1 - \frac{A_{//}}{A_{//o}} f_{Azo} \exp \frac{\Delta C_A}{RT} \frac{\exp(-\Delta H_A^m / RT)}{\exp(-\Delta H_a'^m / RT) + 7/2\ F \exp(-\Delta H_c'^m / RT)} \qquad (I.22)$$

Pour f_{Ax} et f_{Bx}, définis dans les équations I.16b et I.16c, il est possible de mettre ces équations sous la même forme que celle de f_{Az} (I.20).

f_{Ax} et f_{Bx} s'expriment en fonction des nouvelles quantités ΔH_B^m, $\Delta H_b'^m$, ΔH_a^m, $<\Delta H_c^m>$ et de celles précédemment définies : $\Delta H_a'^m$, $\Delta H_c'^m$, ΔH_A^m et ν/ν_o.

Les distances correspondant à ces ΔH^m, pour le magnésium, figurent dans le Tableau I.

B. Les différents potentiels perturbateurs V (r).

Nous venons de voir que la valeur prise par ΔQ dépend d'une façon critique du terme $\Delta H_A^m + \Delta H_A^f$. Plus précisément, les paramètres déterminants du modèle de Le Claire sont : la distance des deux 1/2 lacunes à la position de col, et le potentiel perturbateur crée par l'impureté.

Nous examinerons dans le chapitre III, s'il est souhaitable de chercher une distance mieux adaptée que celle de 11/16 λ, au cas de l'hétérodiffusion dans Mg.

Pour V (r), diverses formes de potentiel sont proposées. Dans l'annexe D, nous donnons l'expression des potentiels déduits d'une méthode de perturbation au premier ordre, en rappelant brièvement les hypothèses de calcul émises pour chacun d'entre eux, c'est-à-dire le potentiel de Thomas Fermi (T.F.), de Hartree (H), et la forme asymptotique de ce dernier (F.A.).

Bien que le traitement mathématique de la charge perturbatrice et de son écran électronique, par la méthode de Thomas Fermi, ne soit pas rigoureux [77, p.163] ce potentiel est suffisant pour expliquer la diffusion dans les métaux nobles [13,14] le nickel [95], le cadmium [16] et le zinc [15].

Par contre, les résultats d'hétérodiffusion dans l'aluminium [17, 18] marquèrent l'échec des potentiels de perturbation au premier ordre. Il fut fait appel à une méthode plus générale, celle des déphasages et dans laquelle la forme asymptotique d'une charge Z est donnée par l'expression :

$$V(r) = \frac{\alpha_F \, k_F}{2\pi} \, \frac{\cos(2 k_F r + \phi_F)}{(k_F r)^3}$$

Ce potentiel a la même allure que (F.A.) mais cette fois, les paramètres α_F et ϕ_F dépendent de Z, par l'intermédiaire des déphasages des ondes partielles η_ℓ. Nous donnons dans l'annexe E, deux méthodes pour calculer les η_ℓ. Nous retiendrons dans la discussion du chapitre III, celle qui consiste à supposer que seuls les déphasages η_o et η_1 sont appréciables dans Mg. Ces deux déphasages sont alors ajustés sur les valeurs de Z et $\Delta\rho_I$, l'excès de résistivité.

Chapitre II

METHODE EXPERIMENTALE ET RESULTATS

Dans une étude préliminaire, nous avons été amené à refaire, à la suite de LAL [19], quelques mesures d'hétérodiffusion dans le magnésium. Nous nous sommes placés dans les mêmes conditions expérimentales que lui : échantillons prélevés dans un bloc de magnésium nucléaire (2000 ppm) extrudé, étude de la diffusion de Ag^{110m}. Outre, l'énergie d'activation Q_2 (soit 33,9 Kcal/m) trouvée très différente de celle de Lal (soit 28,5 Kcal/m), nous avons fait l'expérience suivante :

Deux échantillons, dont les directions de diffusion sont respectivement parallèles et perpendiculaires à l'axe de filage, sont traités simultanément pour éliminer toute erreur sur la température. Les coefficients de diffusion, d'un échantillon à l'autre diffèrent de 30%, ce qui est, comme nous le verrons par la suite, bien supérieur aux erreurs expérimentales. Contrairement à Lal, qui s'appuyant sur la compacité presque idéale de Mg, supposait l'isotropie de diffusion du matériau, il nous fallait admettre que pour le soluté argent, en tout cas, cette hypothèse était démentie par l'expérience.

Nous présenterons assez rapidement la méthode expérimentale qui dans sa conception est extrêmement classique [21]. Nous insisterons donc plus particulièrement sur les problèmes spécifiques relatifs à la nature même du magnésium (faible masse spécifique, facilité d'oxydation, technologie délicate des échantillons monocristallins).
Les résultats de nos expériences ont fait l'objet de publications [45, 46, 47].

I. METHODE EXPERIMENTALE.

A. Elaboration des échantillons de diffusion.

1 - Fabrication du monocristal.

Le monocristal de Mg est préparé par la méthode de Bridgman à partir d'un matériau de pureté 99,99% (*).
Le montage utilisé [48] permet d'obtenir des barreaux monocristallins de forme parallélépipèdique de 20 x 20 x 150 mm, et dont une des faces rectangulaires est voisine du plan (0001).
Pour cela, un germe est soigneusement usiné par voie chimique (voir paragraphe I.A.2) de façon à trouver place dans le logement d'un moule en graphite dégazé 24 heures à

(*) Fournisseur : Maison Koch Light (G.B.)

1500°C. La fusion a lieu sous atmosphère d'argon purifié. Le gradient en température au niveau du germe est contrôlé par 2 thermocouples. La vitesse de traction du four mobile est de 8 mm/h. La sous-structure du monocristal ne dépasse pas 30' de désorientation.

Une analyse spectrographique et semi quantitative des impuretés contenues dans le barreau est donné dans le Tableau III.

2 - Usinage des échantillons.

Un usinage chimique pour la découpe ou le polissage des échantillons est impératif si l'on veut éviter tout écrouissage. Des parallélépipèdes de dimensions 10 x 10 x 6 mm (5 x 5 x 3 mm pour les mesures sous pression) sont découpés à la scie à fil chimique décrite par ailleurs [49]. Le fil est en nylon et le bain une solution aqueuse à 15% d'acide nitrique.
La face destinée au dépôt est polie sur une bande de nylon [48] circulant dans un bain d'acide nitrique à 10%. La planéité de la surface 10 x 10, obtenue par voie chimique, est toutefois insuffisante pour notre étude. On a donc choisi une solution de compromis entre planéité et écrouissage. Pour cela, les échantillons sont enrobés dans un plastique polymérisant à la température ambiante. Ils sont alors polis à l'alumine 24 h, puis sur le feutre du touret de polissage uniquement à l'alcool. L'épaisseur de la zone écrouie est estimée inférieure à 20 μ. Un diagramme de Laue permet de connaître la désorientation de l'axe de l'échantillon par rapport à la direction souhaitée. Cet angle ne dépasse jamais 8°.
L'enrobage est dissous dans du chloroforme. Un polissage électrolytique pratiqué dans les instants qui précèdent le dépôt de la couche mince, permet d'enlever l'oxyde et une partie de la couche écrouie.
Le bain de polissage refroidi à + 5°, se compose d'éther monobutylique de l'éthylène glycol et d'acide perchlorique dans la proportion 90-10. La tension de polissage est de 30 V. Le temps ne dépasse pas 30", de façon à voir apparaître le brillant métallique, sans pour cela nuire à la planéité. Les échantillons sont alors rincés à l'alcool éthylique absolu, et séchés.

3 - Dépôt de la couche mince.

La technique la plus souhaitable consiste à évaporer un copeau radio-actif obtenu par irradiation aux neutrons d'un métal très pur. C'est ce qui a été fait pour Ag^{110m}, In^{114m}, Sn^{113} (*) et Sb^{124}.
Cette méthode n'est pas toujours possible quand la section efficace de capture des neutrons, ou l'abondance isotopique est trop faible.

Les départements des radioéléments du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay fabriquent toutefois une grande variété d'isotopes radioactifs, mais ceux-ci ne sont disponibles, généralement que sous forme de chlorure. Le dépôt par électrolyse étant à déconseiller, nous avons utilisé pour le dépôt de Mg^{28}, de Cd^{109} et de Sb^{125} la méthode dite de la "goutte".

(*) Sn^{113} a été obtenu par irradiation aux neutrons de Sn enrichi à 80% en Sn^{112}

a), Dépôt par évaporation.

Les conditions d'irradiation sont telles que l'activité totale du copeau est d'environ 0,2 mC pour une masse de métal de 3 mg.

Nous disposons dans l'évaporateur de deux nacelles, en tungstène, préalablement dégazées, l'une pour le copeau radioactif, l'autre pour un copeau de Mg. L'évaporation est assurée par chauffage par effet Joule des nacelles, sous un vide de 3×10^{-7} mm/Hg.

Nous avons remarqué que le dépôt d'une couche mince de Mg sur la couche de l'élément étudié, la préserve d'une oxydation ultérieure. Elle retient également dans les premiers instants de la diffusion les solutés à bas point de fusion.

Un calcul simple basé sur la géométrie du système indique que le dépôt est inférieur à 200 Å, sauf pour Sb^{124}. Pour les expériences sous pression, un morceau de 10 mg de Cd inactif a été évaporé, l'analyse des courbes de diffusion se faisant à la microsonde électronique.

b), Dépôt par la "méthode de la goutte".

Une quantité suffisante de la solution radioactive est séchée par une source infra-rouge sur un verre de montre. Le chlorure est alors dissous dans quelques gouttes d'alcool absolu et déposé sur la surface polie de l'échantillon. On limite ainsi la formation d'hydroxyde de Mg.

Cette technique permet un gain de temps, surtout appréciable pour l'étude de l'autodiffusion. En effet, étant donné la courte période 21, 3 h, et la très faible activité spécifique (au maximum 10 µC/ml) les expériences de comptage doivent être terminées 48 h après la sortie de pile du Mg^{28}.

On suppose que le chlorure se décompose, ou que le Mg^{28} est libéré par échange isotopique, en un temps négligeable vis-à-vis de la durée de l'essai ; le critère de validité de cette hypothèse étant, pour nous, que la courbe concentration-pénétration obéisse à la loi classique de la couche mince.

Pour l'hétérodiffusion du cadmium, nous pouvons en plus comparer le coefficient obtenu par cette technique, avec une analyse à la microsonde de la diffusion d'une couche métallique déposée par évaporation (voir Tableau VIII, essai n° 6).

Deux échantillons, l'un d'orientation parallèle, l'autre perpendiculaire à l'axe c, sont placés face à face dans une ampoule scellée contenant de l'argon purifié. Les deux faces actives en regard se protègent mutuellement de l'attaque thermique. Pour limiter celle-ci sur les faces latérales, nous chargeons l'ampoule de copeaux de Mg polis électrolytiquement.

B. Traitement de diffusion.

1 - Traitement effectué à pression ambiante.

Le traitement de diffusion se fait dans un four à résistances Adamel contenant un bloc métallique en Cu qui homogénéise la température.
Le gradient à la hauteur des échantillons est inférieur à 0,5°C/cm à 550°C.

La température est mesurée par un thermocouple Chromel Alumel étalonné, dont la pointe est attachée à l'ampoule, à l'aplomb de l'interface de diffusion. Sa f.e.m. est enregistrée pendant toute la durée du traitement, ce qui nous permet de tenir compte des fluctuations éventuelles de la température (paragraphe II.A.3).

2 - Traitement sous pression hydrostatique.

L'appareil est de type Bridgman avec chauffage intérieur à l'enceinte de pression, le fluide transmetteur étant de l'argon purifié sous 1 kb. Les caractéristiques détaillées sont données dans la réf. [50].

a), Choix de l'étude d'hétérodiffusion du Cd.

Pour éviter des court-circuits dans le four, provoqués par l'évaporation de Mg (pression de 1 mm de Hg à 620°C), nous nous sommes limités aux conditions expérimentales suivantes : 500°C pendant 30 h.

De plus, le diamètre utile du four de 8 mm nous a contraint à réduire la surface des échantillons d'un facteur 4.

Pour toutes ces raisons, il n'était pas possible d'analyser la courbe de pénétration par la technique des traceurs. L'analyse par la microsonde électronique s'imposait.

Le cadmium, qui a une solubilité de 100% dans Mg, et des constantes d'hétérodiffusion très proches de celles de l'autodiffusion nous a paru être le cas expérimental le plus favorable.

b), Mesure de la température.

La mesure de la température se fait par deux thermocouples en chromel alumel, logés dans les trous borgnes de deux masselottes qui encadrent les échantillons. La distance des deux extrémités des thermocouples à la zone de diffusion est environ de 4 mm.

La température est régulée à 1°C. Néanmoins, sous l'effet du gradient du four ou des courants de convection du gaz sous pression, l'écart entre les valeurs données par les deux thermocouples peut atteindre 8°C, surtout pour les pressions supérieures à 5 kb. Cette imprécision constitue la principale source d'erreurs de nos expériences sous pression. Nous estimons ΔT à $\pm$ 3°C ce qui correspond à $\Delta D/D < 9\%$.

Par contre les fluctuations de pression ne dépassent pas 50 bars. Nous estimons négligeable l'erreur commise sur la mesure de la pression.

C. Analyse des courbes de diffusion.

1 - Analyse des courbes par radiotraceurs.

S'il est indifférent qu'après diffusion, les échantillons soient écrouis lors du sectionnement au tour de précision, il est par contre impératif que les formes géométriques soient conservées. Ce fut là un problème sérieux car après passage de l'outil de coupe en carbure de tungstène, la surface x = 0, n'était plus plane.

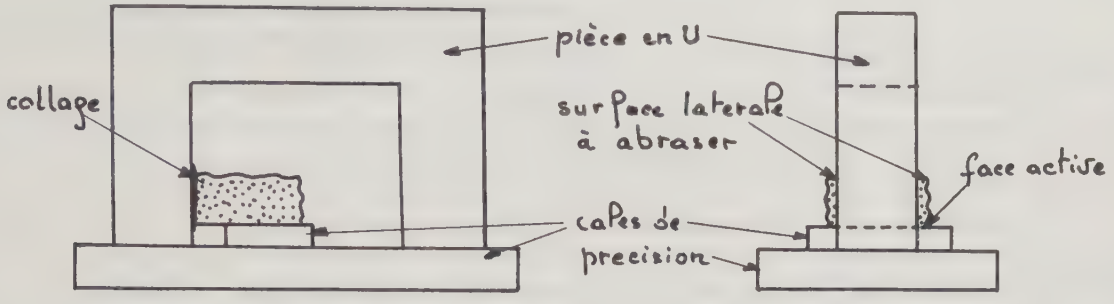
Nous avons dû avoir recours à une machine à abraser pour l'étude de Ag^{110m}, In^{114}, Sb^{124} et Mg^{28}. Il est alors possible de doser la force appliquée lors des abrasions et d'éliminer la déformation.

Un deuxième problème s'est alors posé lors de l'étude de la diffusion de Cd^{109} et Sn^{113} ; le rayonnement δ relativement mou de ces deux traceurs (Tableau IV) est en partie absorbé par le papier abrasif, ce qui est une source d'erreurs appréciable. Nous avons donc dû mettre au point le sectionnement des zones de diffusion par le tour de précision. La solution de ce problème fut apportée par les outils à tête diamantée.

a), Sectionnement à la machine à abraser [21, p. 257].

- Obtention de la surface latérale.

La surface latérale des échantillons parallélépipèdiques est enlevée par le procédé indiqué (Fig. II.1).



- Fig. II.1 : Méthode d'abrasion de la surface latérale -

Une fois l'échantillon collé sur la pièce en U en acier très dur, la surface latérale est dressée par polissage, perpendiculairement à la face du dépôt radioactif. Les profondeurs de diffusion étudiées étant de l'ordre de 500 μ nous enlevons 1,5 mm sur chaque côté.

- Sectionnement de la zone de diffusion.

La face radioactive de l'échantillon est taillée parallèlement à celle du marbre de polissage de la machine par l'intermédiaire d'une rotule. Des tranches Δx de 30 à 40 μ sont enlevées par polissage sur papier abrasif 600. Une goutte d'alcool permet aux particules radioactives de rester collées sur le papier. Celui-ci est alors mis dans un sachet en vinyle, et roulé de façon à occuper un volume constant dans un tube de plastique.
La principale difficulté est de ne pas contaminer la surface latérale. Pour cela, entre chaque abrasion, les surfaces sont lavées avec un coton imbibé d'alcool dont l'activité sera comptée avec le papier. La contamination peut être mise en évidence par autoradiographie ou par l'obtention de courbes de diffusion anormales pour les grandes valeurs de x. L'abscisse est déterminée par pesée de l'échantillon entre chaque abrasion avec une balance Sartonius 1801.

b), Sectionnement au tour de précision [21, p. 253].

Un dispositif à rotule permet d'amener la surface libre perpendiculaire à l'axe du tour au cours de la rotation. Le voile, contrôlé au micromètre, ne dépasse pas 2×10^{-3} rad.
1,5 mm de matière est enlevé sur le pourtour de l'échantillon rendu cylindrique. Pour cela on procède à des avances de l'outil à pointe diamantée de 30 μ pour une vitesse de rotation de 1000 t/mn.

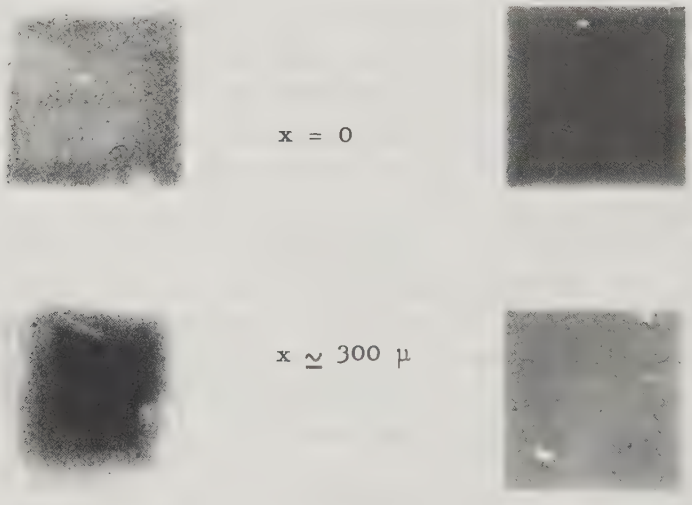
Les copeaux assimilés à des tranches Δx de la zone de diffusion sont récupérés dans une boîte en plexiglass.

Ils sont pesés puis dissous dans 2 cm^3 d'acide nitrique dilué à 10%. L'absorption du rayonnement σ par l'eau et le tube est donc négligeable pour chaque sectionnement.

Tableau V

Résumé des techniques utilisées

	Dépôt de la couche mince	Sectionnement	Mesure de la concentration	Loi de diffusion
Mg^{28}	Goutte	M. à abraser	comptage γ de l'activité {copeaux .... / résiduelle..	exp $(-x^2/4\,Dt)$ / erfc $(x/2\sqrt{Dt})$
Ag^{110m}	Evaporation	M. à abraser	comptage γ des copeaux	exp $(-x^2/4\,Dt)$
Cd^{109}	Goutte	T. de précision	comptage γ des copeaux	exp $(-x^2/4\,Dt)$
In^{114m}	Evaporation	M. à abraser	comptage γ des copeaux	exp $(-x^2/4\,Dt)$
Sn^{113}	Evaporation	T. de précision	comptage γ des copeaux	exp $(-x^2/4\,Dt)$
Sb^{124}	Evaporation	M. à abraser	comptage γ des copeaux	erfc $(x/2\sqrt{Dt})$
Sb^{125}	Goutte	T. de précision	comptage γ des copeaux	exp $(-x^2/4\,Dt)$
Cd	Evaporation		microsonde électronique	exp $(-x^2/4\,Dt)$



- Fig. II.3 : Autoradiographies des échantillons de diffusion -

(a) Pour x = 0, l'autoradio est plus noire sur les bords qu'au centre, alors que la situation est inversée en profondeur. Ce fait est révélateur d'une oxydation en surface. La planéité des échantillons, traités face à face, était dans ce cas insuffisante pour assurer une protection contre l'oxydation.

(b) Autoradiographie spécifique d'une diffusion convenable en volume.

c), Comptage de l'activité.

L'activité de chaque section est mesurée dans un compteur à scintillations à puits NaI activé au thallium. L'ensemble de comptage est muni d'un analyseur de spectres à 400 canaux, qui permet de sélectionner les pics γ caractéristiques de l'élément étudié (Tableau II.2).

Une correction automatique du temps mort est opérée. Les comptages du Mg^{28} sont corrigés de façon à tenir compte de la décroissance.

Dans l'étude d'autodiffusion, nous avons compté également l'activité résiduelle sur un scintillateur plan. L'absorption des raies de 0.95 - 1.35 et 1.78 MeV par la zone de diffusion est négligeable. Nous disposons donc de 2 mesures (non indépendantes) du coefficient de diffusion (équations I.5a et I.5b).

Remarques

- Dans le comptage de l'activité de Mg^{28}, la raie à 1.78 MeV provient de la désintégration de Al^{28} qui est un élément de deuxième génération. La loi de décroissance s'écrit :

$$\mathcal{A}_{Al} = \frac{\lambda_{Mg}\ \mathcal{A}_{Mg,o}}{\lambda_{Al} - \lambda_{Mg}}\ e^{-\lambda_{Mg} t}\ (1 - e^{(\lambda_{Mg} - \lambda_{Al})t})$$

où $\mathcal{A}_{Mg,o}$ est l'activité de Mg^{28} au temps t = 0, λ_{Al} et λ_{Mg} étant les constantes de désintégration de Al^{28} et Mg^{28} (Tableau II.2). Au bout d'un temps de l'ordre d'une heure, la période apparente de Al^{28} est celle de Mg^{28}. Il est donc légitime de compter la raie à 1.78 MeV avec les raies caractéristiques de Mg^{28}.

- Les points de la courbe de pénétration, sont calculés numériquement. Nous éliminerons les points aberrants éventuels (activité bloquée en surface, contamination de l'échantillon en fin de sectionnement). Un programme de calcul nous permet de déterminer par la méthode des moindres carrés la pente 1/4 Dt et son erreur quadratique.

2 - Analyse de la zone de diffusion à la microsonde électronique.

Cette technique qui est moins sensible que celle des comptages γ n'a été utilisée que pour les mesures de diffusion sous pression, où $\sqrt{Dt}$ est de l'ordre de 40 μ.

Pour augmenter la sensibilité nous avons vu que nous partions de couches un peu plus épaisses (500 Å - 1000 Å). Nous avons constaté qu'après diffusion la concentration à l'abscisse (x = 0) n'était plus homogène. En fait, la partie de la loi de Fick en exp - $x^2/4$ Dt n'est pas modifiée quand le dépôt est hétérogène. Néanmoins, pour augmenter la sensibilité des comptages, nous choisissons comme point de départ des pointés abscisse-concentration, le centre d'une région homogène dont la largeur est supérieure à la profondeur analysée. Environ cinq passages de sonde par échantillon sont effectués. L'écart à la reproductibilité, dans le plus mauvais cas ne dépasse pas 6%.

Nous donnons, dans le tableau V, un bref résumé des différentes techniques utilisées pour chaque élément étudié. Avant d'exposer nos résultats, nous allons examiner les différentes causes d'erreurs, aléatoires ou systématiques qui peuvent être commises dans la mesure de D.

II. EXAMEN DES CAUSES D'ERREURS EVENTUELLES SUR LA MESURE DE D.

En supposant que toutes les corrections dues à la méthode expérimentale aient été faites, les erreurs sur la mesure de D peuvent avoir deux origines :

- La précision des instruments de mesure.
- Les écarts à la loi de Fick prise comme référence de calcul.

A. Les corrections relatives à la méthode expérimentale.

1 - Corrections d'épaisseur et d'alignement.

Les sections ont une épaisseur finie, si bien que nous ne pouvons pas mesurer directement l'activité spécifique a à l'abscisse x.
Soit Δx_i et x_{Mi} l'épaisseur et l'abscisse du milieu de la ième tranche. Son activité totale est $\mathcal{A}_i$ et en toute rigueur $\mathcal{A}_i / \Delta x_i \neq a(x_{Mi})$.
De plus, l'axe de la diffusion et l'axe perpendiculaire à la surface d'abrasion ne sont pas confondus. Soit α l'angle du voile. En supposant Δx_i = cte quel que soit x, le calcul au premier ordre en $(\Delta x_i / 2\sqrt{Dt})^2$ et en $(s/2\sqrt{Dt})^2$ par SHIRN et col [28] montre que :

$$\text{Log } \mathcal{A}_i / \Delta x_i \simeq \text{Log } a_o - \frac{x_{Mi}^2}{4\,Dt}\left(1 - \frac{\Delta x_i^2 + s^2}{24\,Dt}\right)$$

avec $s = \alpha \ell$ pour un échantillon carré de côté
et $s = (\sqrt{3}/2)\,\alpha\, d$ pour un échantillon cylindrique de diamètre d.
Dans nos expériences :

$$\Delta x_{Moyen} \sim 40\ \mu$$
$$s \sim 30\ \mu$$
$$Dt \sim 2 \times 10^{-4}\ cm^2$$

Soit une correction sur D de $\frac{\Delta D}{D} \sim 0{,}5\%$ que nous négligerons.

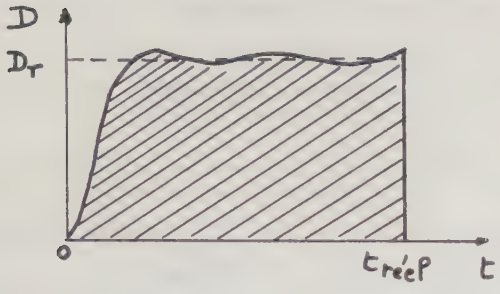
2 - Correction sur les comptages.

- Correction de décroissance de l'activité, des temps morts de l'appareil..
- Bruit de fond propre de l'échantillon.

3 - Correction de fluctuations et de montée de la température.

Il se pose toujours le problème du choix de la température d'expérience, que ce soit pour des traitements courts (montée en T°) ou pour des traitements longs (dérive de la température).

Une première série de mesures de D, en fonction de T, sans aucune correction, nous donne : D = f(T) (loi d'Arrhénius).
Pour chaque expérience, l'enregistrement de la température en fonction du temps nous permet de tracer D = f(t) (Fig. II.2).



- Fig. II.2 -

La température de l'expérience est telle que l'on a :

$$D_T \; t_{réel} = \int_o^t D\left[T\ (t)\right] dt$$

Ce qui est différent de la température moyenne de l'expérience.

4 - Correction due à l'écart d'orientation.

Soit D_α et D_β les coefficients de diffusion mesurés respectivement dans des directions qui font un angle α ou un angle $(\frac{\pi}{2} - \beta)$ avec l'axe c. Comme α et $\beta < 8°$, d'après (I.4) nous avons :

$$D_{//} = D_\alpha + \alpha^2 \ (D_\alpha - D_\beta)$$
$$D_\perp = D_\beta - \beta^2 \ (D_\alpha - D_\beta)$$

Pour l'hétérodiffusion de l'argent où l'on enregistre les plus fortes valeurs d'anisotropie $(\frac{D_{//}}{D_\perp} \sim 2)$ la correction peut atteindre 1%.

B. Erreurs dues à des causes physiques.

La loi de la couche mince suppose des conditions aux limites bien précises qu'il n'est pas toujours possible dans la pratique de respecter parfaitement.

Une barrière d'oxyde, ou une limite de solubilité trop faible, peuvent être la cause d'un écart à la loi de Fick supposée, et donc entacher d'erreurs la mesure de D.

1 - L'oxydation de la surface.

Ce fut notre problème majeur pour l'étude de l'autodiffusion. Nous avons été amenés à éliminer environ un quart de nos courbes de pénétration $\text{Log } a = f(x^2)$. Celles-ci présentaient, en effet, une courbure probablement due à la formation d'oxyde sur la surface de départ, malgré les précautions prises.

Nous montrons dans l'annexe F, que l'existence d'une barrière de diffusion modifie la loi de la "couche mince". Dans ce cas, les courbes $\text{Log } a = f(x^2)$ ne sont plus des droites et le coefficient de diffusion apparent est plus faible que le coefficient vrai.

Des autoradiographies faites avant sectionnement, et en cours de sectionnements, peuvent nous montrer la topographie de cette barrière. La photo de la figure (II.3) est relative à une expérience d'hétérodiffusion de Ag^{110m} en présence d'argon non purifié. Le blocage du soluté par l'oxyde est fait préférentiellement sur les bords de l'échantillon.

2 - Limite de solubilité.

Ce problème s'est posé pour l'étude de l'hétérodiffusion de Sb^{124} où les courbes de diffusion ne répondaient pas à la loi de la couche mince.

Pour compenser le manque d'activité du copeau radioactif, nous avions évaporé sur l'ensemble des échantillons un dépôt de 600 à 800 Å d'épaisseur. Or la limite de solubilité de Sb dans Mg est inférieure à 0.04% atomique à 550°C [52], ce qui, avec les temps de diffusion adoptés, ne permet pas à toute la couche de Sb de passer en solution solide.

Par contre, les courbes de pénétration vérifient la loi en erfc (I.5c) comme on peut le voir sur la figure (II.10).

La concentration à la surface, C_o, constante au cours du temps est trouvée par itérations successives jusqu'à ce que la courbe passe par 1 (ou 5000 sur papier gausso arithmétique) pour x = 0.

Nous avons éliminé un certain nombre d'expériences faites à hautes températures, pour lesquelles les courbes ne pouvaient être analysées, ni par la loi en "erfc", ni par celle en $x^2/4$ Dt.

Pour vérifier l'importance de l'erreur commise, deux essais (n° 8 et 9 du tableau XI) ont été effectués en déposant une goutte de chlorure de Sb^{125} à la surface des échantillons. La quantité de traceur étant cette fois très inférieure à celle obtenue par évaporation, les courbes de pénétration vérifient la solution de la couche mince (Fig. II.11).

3 - Effet éventuel des impuretés.

Suivant la théorie de LIDIARD [53], le coefficient d'autodiffusion D_o varie de façon sensiblement linéaire avec la concentration d'impuretés C qd C < 2% at.

$$D_o (C) = D_o (o) (1 + \Sigma b_i C_i)$$

Nous ne connaissons aucune valeur de coefficient b_i dans Mg, mais dans les autres métaux, Ag, Cu, ..., b_i est de l'ordre de 10, exceptionnellement 100. En adoptant cet ordre de grandeur pour Mg, avec 100 ppm d'impuretés, les coefficients d'autodiffusion ne seraient pas affectés de plus de 1%.

Nous avons tenu à vérifier par l'expérience, un effet éventuel des impuretés sur l'hétérodiffusion de Cd. Pour cela, nous avons fait diffuser simultanément du Cd^{109} dans du Mg très pur (*) (1ppm) et dans celui utilisé couramment (100 ppm) (voir essai n° 7 et 8 du tableau VIII).
Les coefficients de diffusion sont identiques à 3% près, ce qui est dans la marge des erreurs expérimentales.

C. Evaluation statistique des erreurs.

Connaissant la précision des instruments de mesure, il serait possible de donner un calcul classique d'erreur, en attribuant à chaque point de la courbe de diffusion (ou de celle d'Arrhénius) un domaine d'incertitude. Par exemple pour les expériences faites au tour de précision :

- L'erreur sur l'ordonnée $\mathcal{A}/\Delta x$ portée sur une échelle logarithmique serait :

$$\frac{\delta a}{a} = \frac{\delta \mathcal{A}}{\mathcal{A}} + \frac{\delta \Delta x}{\Delta x} = \frac{\sqrt{\mathcal{A}}}{\mathcal{A}} + \frac{\delta \Delta p}{\Delta p} + 2 \frac{\delta r}{r}$$

(*) Fourni par MM. REVEL et CHAUDRON du C.E.C.M. Vitry.

Le diamètre r est mesuré au palmer au micron. L'erreur est négligeable :

$\delta\Delta p = 0{,}02$ mg pour des sections $\Delta p \simeq 4$ mg soit 0,5%.

Les comptages en fin de zone sont d'environ 10^4 cps, soit une erreur de 1%.

- L'erreur sur l'abscisse n'est pas seulement la somme des erreurs sur les sectionnements Δx_i. Il peut y avoir des pertes de matière en cours d'expérience. En fait, une pesée de l'échantillon avant et en fin de sectionnement nous redonne la quantité $\sum_i \Delta x_i$ à 10µ près. Ce qui, à 500µ, représenterait 2% d'erreur.

Nous pensons que ce calcul n'est pas significatif car des erreurs de mesure peuvent se compenser. Par contre, celles qui proviennent des conditions aux limites mentionnées précédemment, ne sont pas prises en compte.

L'importance de la dispersion des points expérimentaux autour de la courbe de pénétration (ou de celle d'Arrhénius), convenablement lissée, doit être représentatif de la précision de la mesure.

Un calcul de statistique nous donne l'erreur quadratique moyenne δD qui est également l'erreur la plus probable à 67%. On peut être plus sévère sur les normes d'erreur, et s'imposer par exemple l'erreur la plus probable à 99% (2.58 x δ D). Ainsi notre mesure sur D, n'excéderait pas 5% d'erreur.

La mesure de la température, toute correction faite, est estimée à $\pm$ 1°C. Les erreurs qui sont mentionnées sur les énergies d'activation δQ, ou sur les volumes d'activation $\delta\Delta V_2$ sont des erreurs quadratiques moyennes.

III. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

A. Autodiffusion [45].

Les coefficients de diffusion étudiés dans le domaine 500-630°C sont rassemblés dans le tableau VI, et la figure II.5.

Les deux techniques expérimentales utilisées, comptage de l'activité des tranches Δx, et comptage de l'activité résiduelle, donnent des coefficients qui ne diffèrent jamais de plus de 9%. Néanmoins, la deuxième méthode, sans doute moins précise, ne sert que de vérification à nos mesures.

Les valeurs expérimentales des paramètres de l'autodiffusion de Mg que nous trouvons :

$Q_{//,o} = 33{,}2$ kcal/mole $\qquad A_{//,o} = 1{,}78$ cm^2/s

$Q_{\perp,o} = 33{,}0$ kcal/mole $\qquad A_{\perp,o} = 1{,}75$ cm^2/s

sont en bon accord avec ceux de SHEWMON [20] :

$Q_{//,o} = 32{,}2$ kcal/mole $\qquad A_{//,o} = 1{,}0$ cm^2/s

$Q_{\perp,o} = 32{,}5$ kcal/mole $\qquad A_{\perp,o} = 1{,}5$ cm^2/s

B. Hétérodiffusion de Ag, Cd, In, Sn et Sb [46].

Nous donnons quelques courbes représentatives obtenues pour ces différents solutés de la cinquième période (Fig. II.6 à II.11).

Les résultats sont consignés dans les tableaux VII à XI. Ils font ressortir les points suivants :

1), Les énergies d'activation et les facteurs de fréquence sont peu différents de ceux de l'autodiffusion, ce qui permet de penser que le même mécanisme (lacunaire) contribue à l'auto et à l'hétérodiffusion.

2), L'anisotropie de diffusion est assez faible sauf pour l'argent. Elle a le même sens que celle d'autodiffusion ($D_\perp / D_{//} > 1$) pour les éléments de valence égale ou supérieure à celle du magnésium. Elle est de sens contraire ($D_{//} / D_\perp > 1$) pour l'argent dont la valence est plus petite.

C'est une observation quasiment générale, que dans les métaux à structure h.c., l'anisotropie de diffusion des solutés lents, c'est-à-dire qui diffusent plus lentement que le métal de base, est de même sens que celle d'autodiffusion, alors qu'elle est de sens inverse pour les solutés rapides.

3), Dans la direction parallèle à l'axe c, les énergies d'activation augmentent avec la valence du soluté. On a :

$$Q_{//Ag} < Q_{//Mg} < Q_{//Cd} < Q_{//In} < Q_{//Sn}$$

L'antimoine a un comportement singulier. Son énergie d'activation, ainsi que les coefficients de diffusion, se situe entre Ag et Mg.

Dans la direction perpendiculaire à l'axe c, aucune tendance ne peut être dégagée.

4), Dans la représentation d'Arrhénius (Fig. II.12), les droites Log D = f(1/T) tendent à être concourantes vers les hautes températures, c'est-à-dire que pour une température donnée le coefficient de diffusion est d'autant plus grand que l'énergie d'activation est faible.

C. <u>Volume d'activation d'hétérodiffusion de Cd</u> [47].

Les coefficients de diffusion en fonction de la pression, sont donnés tableau XIII et figure II.14.

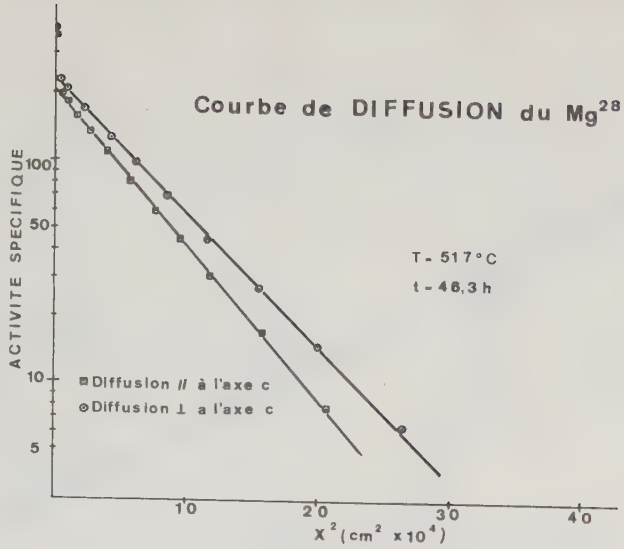
Nous pouvons remarquer que le coefficient de diffusion à p = 0, en presse, est supérieur de 20% à celui déterminé hors presse, et également analysé à la microsonde électronique. Ce décalage est systématique avec cet appareil de pression, et provient sans doute de la mesure de température. Nous pensons que cette erreur se retrouve sur l'ensemble des mesures faites sous pression, et qu'elle n'intervient pas sur la pente.

Compte tenu du terme correctif $(\partial \text{ Log } \nu_o / \partial p)_T$ de l'équation (I.14), nous trouvons qu'à 498°C, les volumes d'activation d'hétérodiffusion du Cd sont :

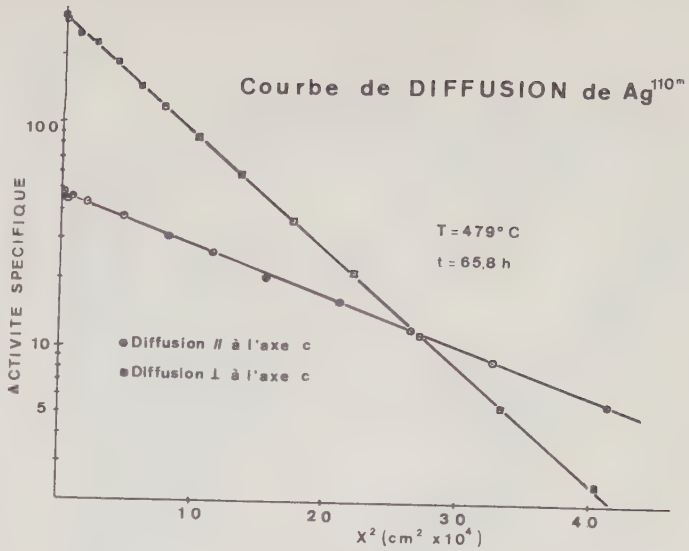
$$\Delta V_{//2} = 14.4 \pm 1.4 \text{ cm}^3/\text{mole soit } 1{,}04\ \Omega$$

$$\Delta V_{\perp 2} = 15.3 \pm 1.2 \text{ cm}^3/\text{mole soit } 1{,}10\ \Omega$$

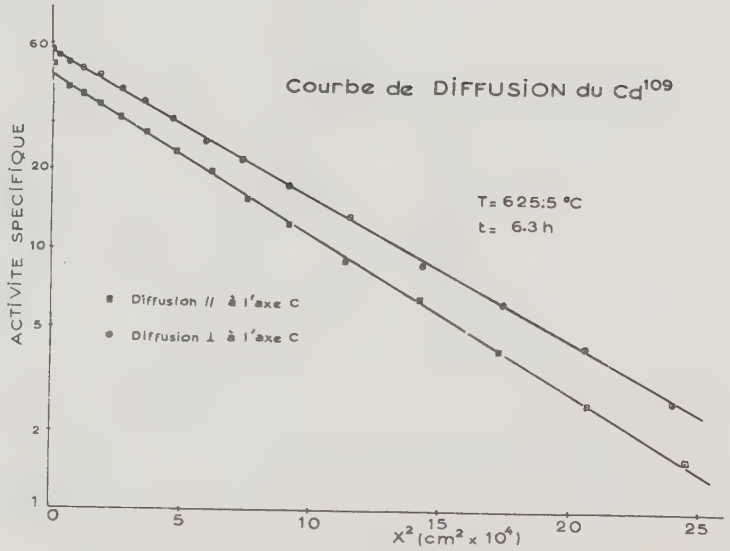
La différence de ces volumes est située dans la marge des erreurs expérimentales et n'est pas significative.



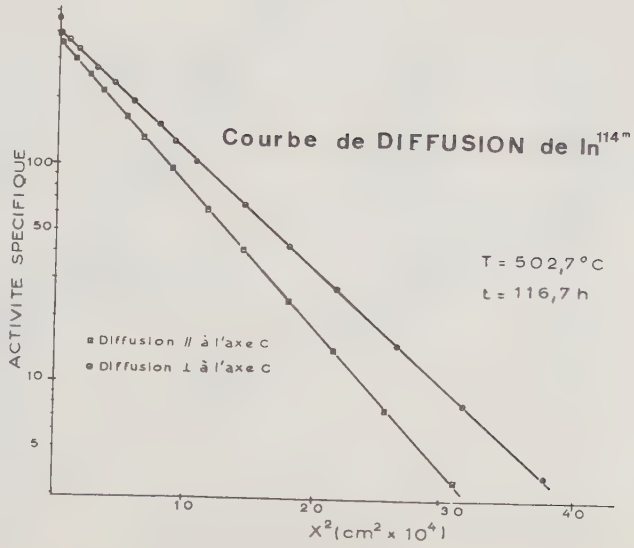
- Fig. II. 4 -



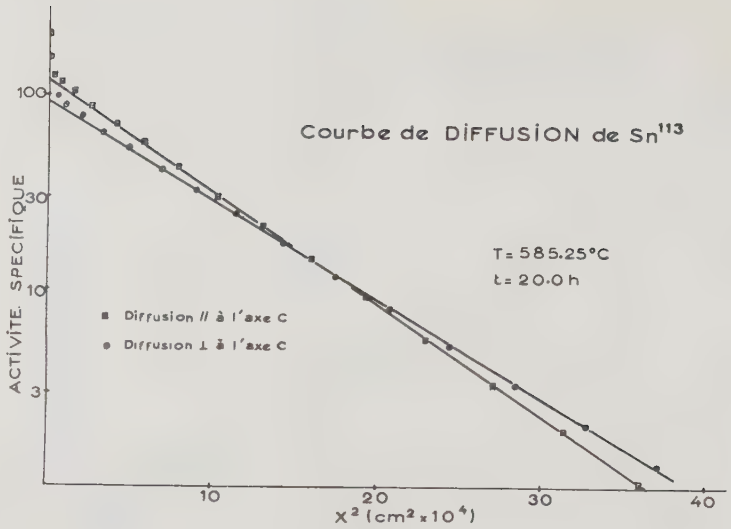
- Fig. II. 6 -



- Fig. II. 7 -



- Fig. II. 8 -



- Fig. II. 9 -

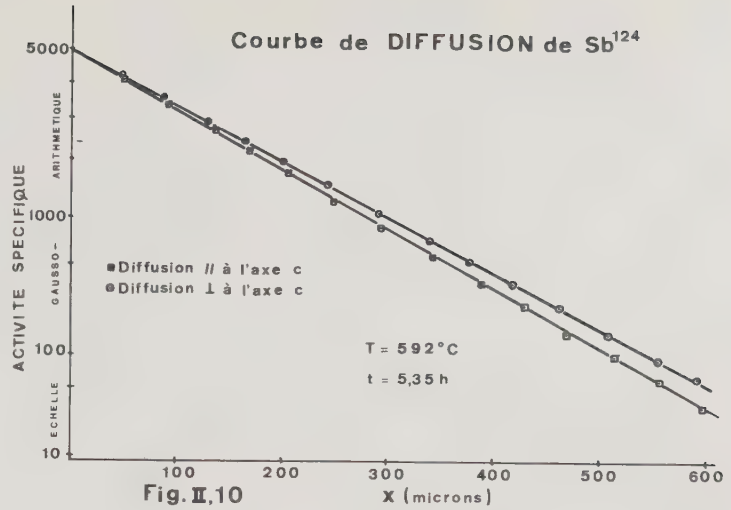
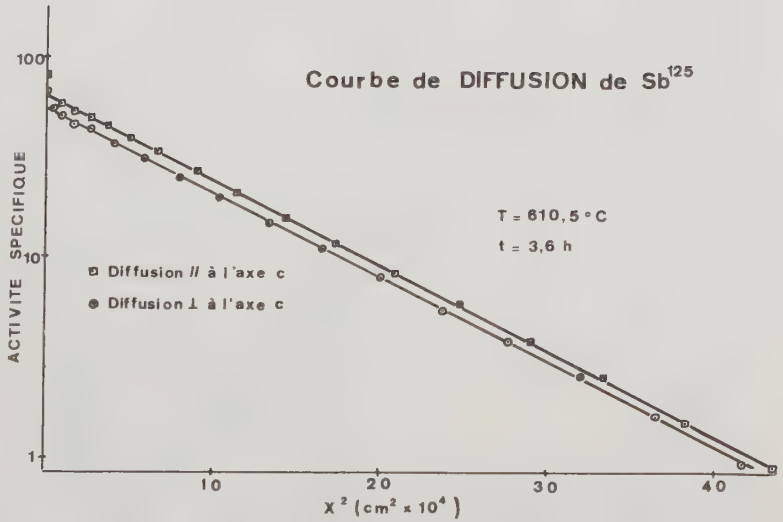
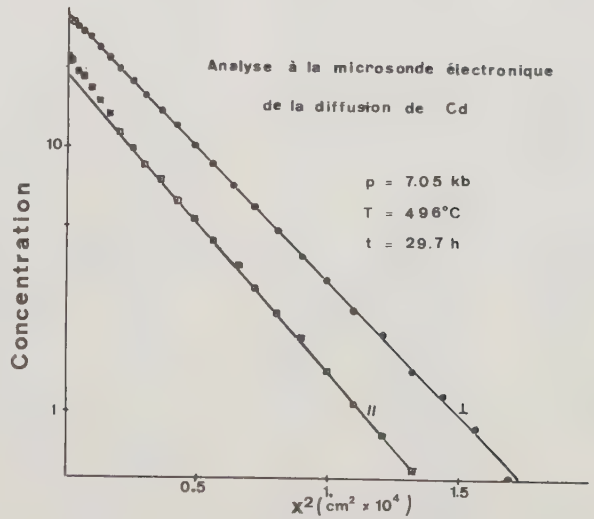


Fig. II.10

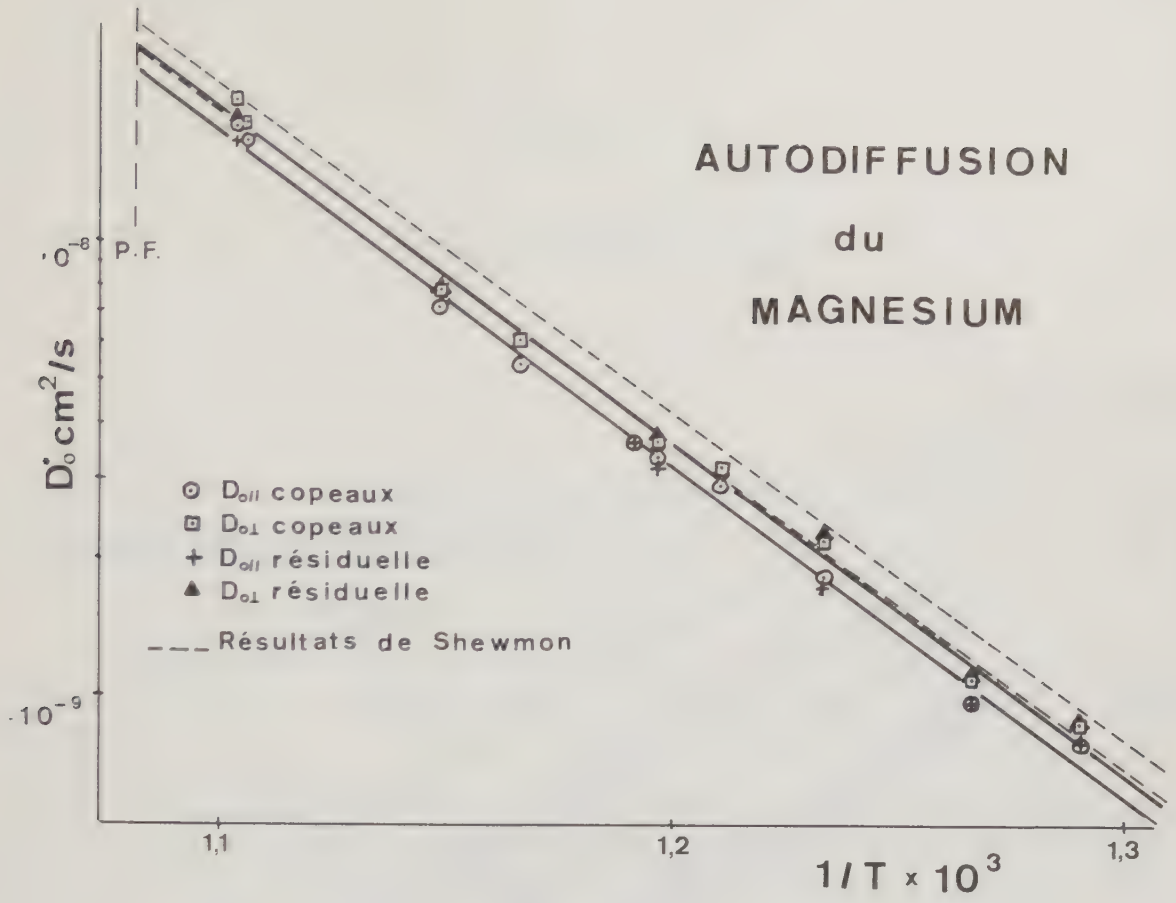
- Fig. II. 10 -



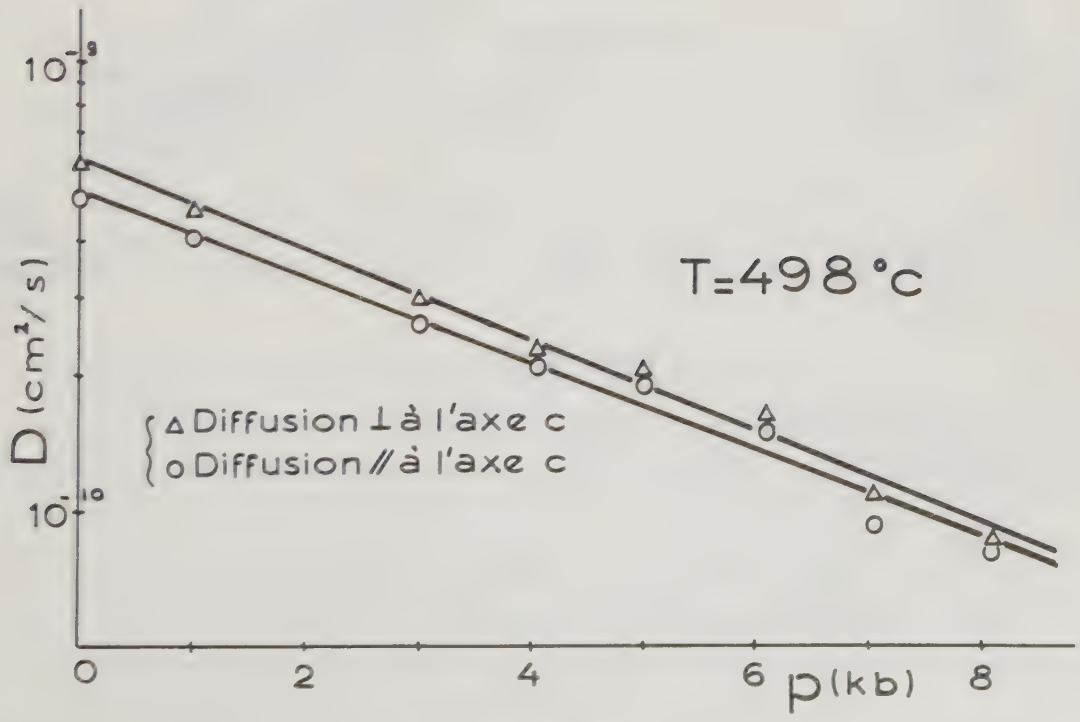
- Fig. II. 11 -



- Fig. II. 13 -

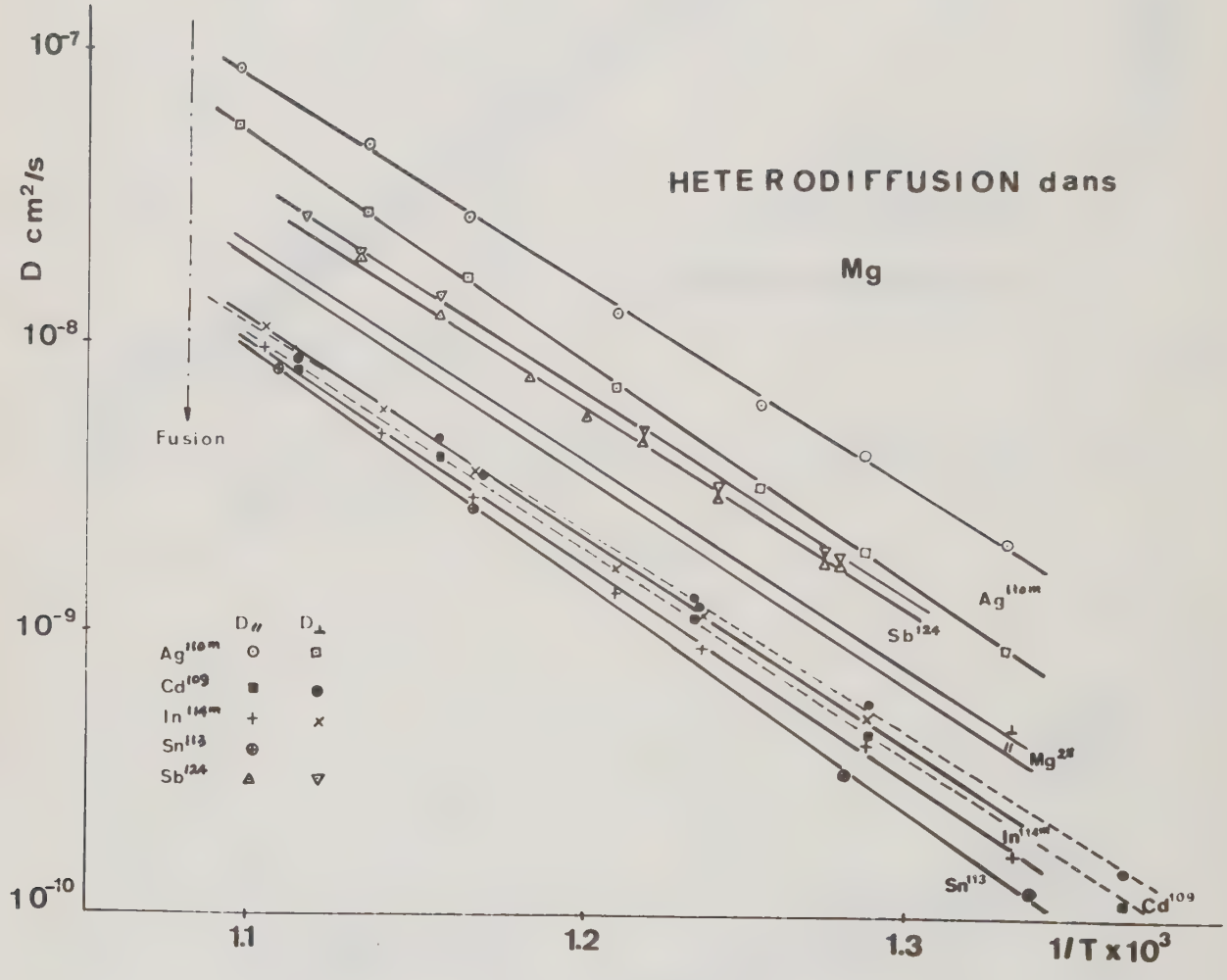


- Fig. II.5 -



- Fig. II.14 -

Hétérodiffusion du cadmium dans du magnésium sous pression hydrostatique.


HETERODIFFUSION dans
Mg
D cm²/s
10⁻⁷
10⁻⁸
10⁻⁹
10⁻¹⁰
Fusion
D// D⊥
Ag¹¹⁰ᵐ
Cd¹⁰⁹
In¹¹⁴ᵐ
Sn¹¹³
Sb¹²⁴
Ag¹¹⁰ᵐ
Sb¹²⁴
Mg²⁸
In¹¹⁴ᵐ
Sn¹¹³
Cd¹⁰⁹
1.1
1.2
1.3
1/T x10³

- Fig. II. 12 -

Chapitre III

DISCUSSION DES RESULTATS.

I. DISCUSSION SUR LES GRANDEURS LIEES A L'AUTODIFFUSION.

A. Grandeurs physiques déduites de l'expérience.

1 - Rapport des fréquences de saut ω_{Bo}/ω_{Ao}

Comme pour les autres métaux hexagonaux, la diffusion est plus rapide suivant la direction des premiers voisins les plus éloignés. L'anisotropie des coefficients de diffusion est d'autant plus marquée, que le rapport $(c/a)/(c/a_{idéal})$ est différent de 1 (Fig. III.1).

La précision des mesures ne permet pas de voir une variation appréciable de $D^*_{\perp Q}/D^*_{/\!/\,o}$ avec la température. Dans le domaine étudié nous avons en moyenne $D^*_{\perp o}/D^*_{/\!/ o} = 1.14$ ce qui correspond d'après la théorie de Mullen (chapitre I, II.B.3 et Fig. I.2) à un rapport de fréquence de saut moyen :

$$r = \frac{\omega_{Bo}}{\omega_{Ao}} \simeq 1.21$$

2 - Les facteurs de corrélation d'autodiffusion.

Toujours de la figure I.2, nous trouvons pour les facteurs de corrélation, correspondant à la valeur moyenne $D^*_{\perp o}/D^*_{/\!/ o} = 1.14$

$$f_{Azo} = 0.795 \ , \ f_{Axo} = 0.798 \ , \ f_{Bxo} = 0.766$$

Ces valeurs restent voisines de celles du facteur f_o relatif à la structure c.f.c. (0.781).

3 - Energies de migration pour le saut A et le saut B.

Si l'on applique pour chaque température étudiée cette méthode, et que l'on reporte les valeurs des facteurs de corrélation dans les expressions d'autodiffusion (I.10) nous obtenons par une méthode des moindres carrés :

$$\omega_{Ao}\, C_o^{\ell} = 1.12 \times 10^{15} \exp\,(-\,33{,}3 \text{ kcal/mole/RT})$$
$$\omega_{Bo}\, C_o^{\ell} = 1.08 \times 10^{15} \exp\,(-\,32{,}85 \text{ kcal/mole/RT})$$

Au terme $C_{A,o} = R \frac{\partial \text{Log } f_{Azo}}{\partial\, 1/T}$ près, qui est négligeable dans Mg nous avons :

$$Q_{//o} = H^f_o + H^m_{A,o} = 1{,}44 \text{ eV}$$

et $$H^f_o + H^m_{B,o} = 1{,}42 \text{ eV}$$

Soit une différence dans les barrières de saut de :

$$H^m_{A,o} - H^m_{B,o} = 0{,}02 \text{ eV}$$

Pour obtenir $H^m_{A,o}$ et $H^m_{B,o}$ il faut connaître H^f_o.

Les valeurs expérimentales de l'énergie de formation des lacunes dans le magnésium sont assez dispersées :

- Par des mesures de résistivité de lacunes trempées, les valeurs vont de 0.81 eV [54] à 0.89 eV [55]. Prenons la valeur moyenne $H^f_o = 0.85$ eV. Ce qui donne avec nos mesures de diffusion $H^m_{A,o} = 0.59$ eV et $H^m_{B,o} = 0.57$ eV.

- Par contre, des mesures simultanées d'expansion thermique et de dilatation du réseau du magnésium monocristallin donnent : $H^f_o = 0.58$ eV [56] soit $H^m_{A,o} = 0.86$ eV et $H^m_{B,o} = 0.84$ eV.

4 - Volumes d'activation pour l'autodiffusion

Nos expériences nous ont permis de mesurer les volumes d'activation d'hétérodiffusion du Cd pour le saut A et le saut B. Peut-on en déduire les volumes pour l'autodiffusion ?

Pour cela partons de la relation générale :

$$G_{//o} = U_{//o} + p\,\Delta V_{//o} - S_{//o}\,T = Q_{//o}\,(p) - S_{//o}\,T$$

où $G_{//o}$ est l'énergie libre d'activation d'autodiffusion.

Soit :

$$\Delta V_{//o} = \left(\frac{\partial G_{//o}}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial Q_{//o}}{\partial p}\right)_T + T\left(\frac{\partial S_{//o}}{\partial p}\right)_T$$

$$= \left(\frac{\partial Q_{//o}}{\partial p}\right)_T + T\left(\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial G_{//o}}{\partial T}\right)_p\right)_T = \left(\frac{\partial Q_{//o}}{\partial p}\right)_T + T\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G_{//o}}{\partial p}\right)_T\right)_p$$

$$= \left(\frac{\partial Q_{//o}}{\partial p}\right)_T + T\left(\frac{\partial\, \Delta V_{//o}}{\partial T}\right)_p$$

donc : $$\left(\frac{\partial Q_{//o}}{\partial p}\right)_T = (1 - \alpha T)\,\Delta V_{//o}$$

où α est le coefficient de dilatation en volume.

Nous pouvons écrire la même relation pour l'hétérodiffusion, si bien que :

$$\delta\Delta V_{//} = \Delta V_{//2} - \Delta V_{//o} = \frac{1}{1 - \alpha T}\left(\frac{\partial\,(Q_{//2} - Q_{//o})}{\partial p}\right)_T$$

En prenant un modèle électronique, comme celui de Le Claire pour le calcul de ΔQ, nous devrons différencier le potentiel $V(r)$ par rapport à la pression, mais $\delta\Delta V_{//}$ restera proportionnel à Z, différence des valences, si bien que $\delta\Delta V_{//} \simeq 0$ pour le Cd.

Des comparaisons directes ont pu être faites entre ΔV_2 et ΔV_o par exemple pour In et Sb dans Ag [57] et Ag, Cu, Au dans Al [50]. La différence $\delta \Delta V$ reste toujours très faible bien que $Z \neq 0$.

Nous pouvons donc admettre que pour l'hétérodiffusion du Cd dans Mg nous avons :

$$\Delta V_{//2} \simeq \Delta V_o \quad \text{et} \quad \Delta V_{\perp 2} \simeq \Delta V_o$$

B. Prévisions théoriques.

1 - Relations empiriques.

a), Relations de Van Liempt et de Nachtrieb.

Nous savons, depuis les expériences de Shewmon, que l'énergie d'activation du Mg suit convenablement les relations empiriques de Van Liempt :

$$Q_o = 35\ T_F = 32{,}3 \text{ kcal/mole}$$

et de Nachtrieb :

$$Q_o = 15{,}2\ L_F = 31{,}6 \text{ kcal/mole}$$

b), Relation de Keyes pour ΔV_o.

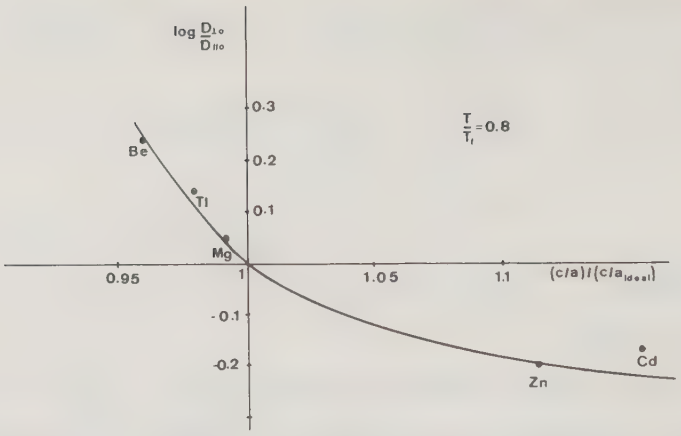
$$\Delta V_o = 4 \chi Q_o \qquad \text{où } \chi \text{ est la compressibilité.}$$

Nous avons rassemblé dans le tableau XIV, quelques valeurs expérimentales de ΔV_o relatives à des métaux de structure c.f.c. et h.c.. Nous voyons que cette relation est bien suivie dans le magnésium. Pour l'ensemble des autres métaux figurant dans ce tableau, l'accord est satisfaisant à 25% près. En particulier, les relaxations très négatives dans Zn et Cd sont prédites. Pour Al, notons, sans tirer de conclusion, que les valeurs expérimentales données par la technique de R.M.N. sont en meilleur accord que celles données par la méthode des traceurs.

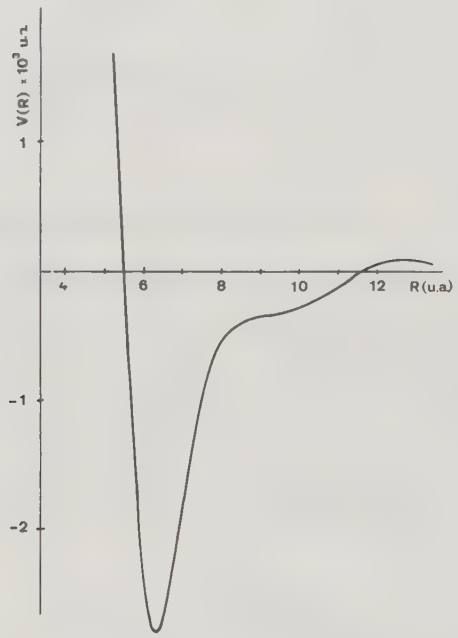
Tableau XIV

Vérification de la relation de Keyes dans les métaux à structure c.f.c. et h.c.

Métal	χ en 10^{12} cm^2/dyne [58]	Keyes $\Delta V_o/\Omega$	Exp $\Delta V_o/\Omega$	Réf.	Ecart relatif
Cu	0.69	0.78	0.91	[50]	16%
Ag	0.95	0.70	0.89	[50]	22%
Be	0.875	1.17	1.18	[59]	0%
Zn	1.47	0.58	0.47	[60]	23%
Cd	1.99	0.46	0.58	[61]	21%
Mg	2.95	1.18	1.04	Ce travail	12%
Al(T)	1.32	0.64	1.3	[50]	51%
Al (R.M.N.)	1.32	0.64	0.7	[62]	8.5%
Pb	3.9	0.87	0.72	[63]	21%



- Fig. III.1 : Anisotropie d'autodiffusion dans les métaux h.c. -



- Fig. III.2 : Potentiel d'interaction de paire de Shyu & Gaspari dans Mg -

2 - Calcul des énergies d'activation en utilisant un potentiel d'interaction de paire.

a), Calcul de la différence des barrières de saut.

L'énergie de migration est égale à la différence entre les énergies du cristal quand un atome est en position de col, et quand ce même atome est en position stable, un site voisin étant lacunaire.

Nous ne tiendrons pas compte de la relaxation des atomes du réseau autour de la position de col. Nos énergies $H^m_{A,o}$ et $H^m_{B,o}$ seront donc calculées par excès, mais si l'on suppose que la relaxation est peu différente pour les deux types de saut, cette approximation ne doit pas affecter la différence $H^m_{A,o} - H^m_{B,o}$.

Entre les deux configurations, position stable et position de col, nous n'aurons pas de variation de volume du cristal si bien que les énergies correspondantes s'exprimeront seulement par une somme d'interactions de paire d'ions, de charge z_o.

L'expression générale de cette interaction, déduite de la méthode des pseudopotentiels [32, 77] s'écrit :

$$W(R) = \frac{Z_o^2}{R} - \frac{Z_o^2}{2\pi^2} \int \frac{G(k)}{k^2} e^{i \underset{\sim}{k} \underset{\sim}{R}} d_3 k \qquad (*)$$

G(k) est une fonction contenant la constante diélectrique $\epsilon(k)$ et le facteur de forme $\omega_b(k)$ de l'ion nu de rayon r_c.

Les formes de W (R) diffèrent selon les auteurs, essentiellement sur la description qui est faite du potentiel de l'ion nu et donc de ω_b (k).

Dans ce calcul, nous prendrons pour G (k), (*), l'expression donnée par SHUY et GASPARI [64], dans laquelle r_c = 0,72 Å pour Mg, et qui inclut également les corrections d'échange et de corrélation entre électrons. La forme de W (R) (*) obtenue par calcul numérique est donnée figure III.2.

En pratique, puisque la relaxation est négligée, il suffit de sommer les interactions de l'atome diffusant, au col en position stable, avec tous les atomes du réseau pour avoir, soit $H^m_{B,o}$, soit $H^m_{A,o}$.

Quand R atteint ou dépasse la valeur 2a, on estime que l'interaction devient négligeable (1% de la valeur de l'extremum de la figure III.2).

Dans ce cas, la sphère d'influence, centrée sur l'atome en position de col, et de rayon égal à 2a, contient 44 atomes ; celle centrée sur l'atome en position stable, 56 atomes.

(*) $$G(k) = \left(\frac{4\pi Z_o}{\Omega_o k^2}\right)^{-2} \frac{\omega_b^2(k)}{1-f(k)} \left[1 - \frac{1}{\epsilon(k)}\right]$$

Shuy et Gaspari expriment les différents termes de G(k) de la façon suivante :

x $$\omega_b(k) = -\frac{4\pi Z_o}{\Omega_o k^2} \cos k r_c$$

Cette équation simulant la situation, qu'à l'intérieur du coeur de l'ion, le potentiel est constant et faible, et qu'à l'extérieur il a une forme coulombienne.

x $$f(k) = \frac{k^2}{2(k^2 + k_F^2 + k_S^2)} \quad \text{avec} \quad k_S^2 = \frac{2 k_F}{\pi} \text{ (u.a.)}$$

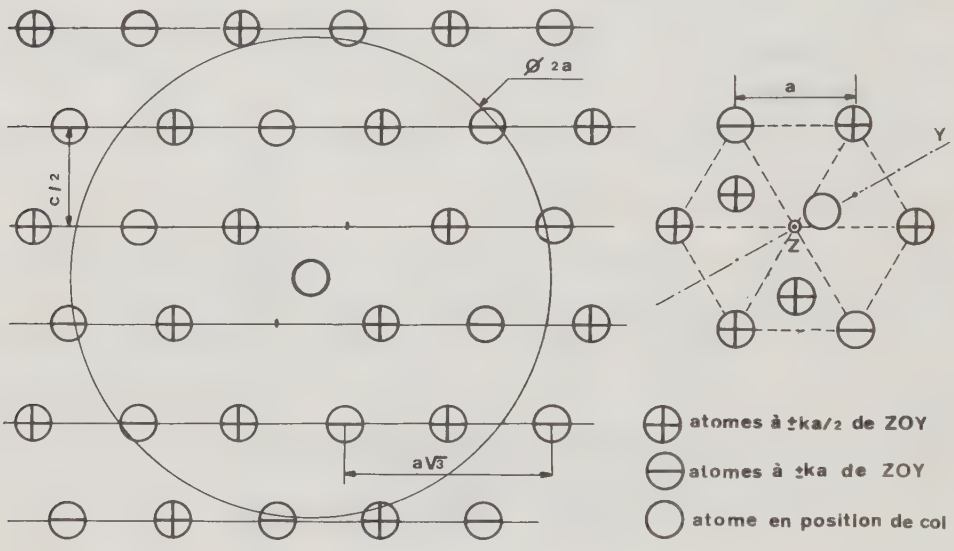
f(k) étant la fonction incluant les effets d'échange et de corrélation des électrons. Elle se retrouve dans la constante diélectrique $\epsilon(k)$

x $$\epsilon(k) = 1 + \left[1 - f(k)\right] \frac{2 k_F}{\pi k^2} \left[1 + \frac{4 k_F^2 - k^2}{4 k_F k} \text{Log} \left|\frac{2 k_F + k}{2 k_F - k}\right|\right]$$

Finalement, après intégration sur les variables d'espace Θ et φ le calcul numérique de W (R), porte sur l'expression :

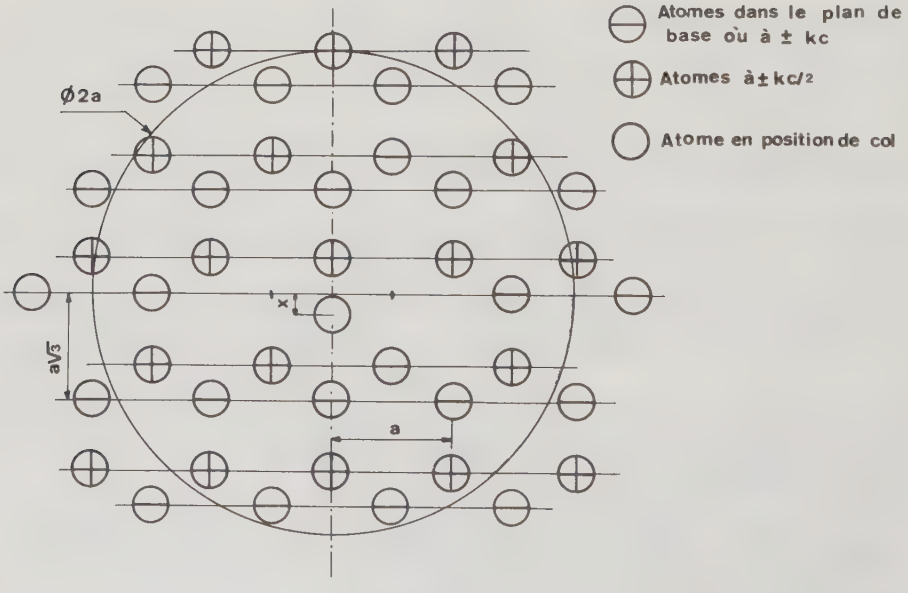
$$W(R) = \frac{Z_o^2}{R} - \frac{2 Z_o^2}{\pi R} \int_o^\infty \frac{\cos^2 k r_c}{1 - f(k)} \left[1 - \frac{1}{\epsilon(k)}\right] \frac{\sin k R}{k} dk \qquad (III.1)$$

Les figures III.3a et III.3b représentent les configurations géométriques des atomes dans les deux types de saut. La position de col relative à un saut non basal est un centre de symétrie du réseau. Par contre, le saut basal a moins de symétrie. Nous pouvons seulement dire, dans ce cas, que la position de col est dans le plan de base, à égale distance des deux positions stables (initiale et finale) de l'atome diffusant. La valeur x repérant le col, sera celle qui rend $H^{m}_{B,o}$ minimum, elle dépend donc de la forme du potentiel d'interaction.



- Fig. III,3-a -

Projection des atomes sur le plan de symétrie ZOY pour le saut non basal.



- Fig. III,3-b -

Projection des atomes sur le plan de base pendant un saut basal.

Nous trouvons finalement :

$$H^m_{A,o} = 0.86 \text{ eV}, \quad H^m_{B,o} = 0.835 \text{ eV avec } x = 0.121 \text{ Å}$$

soit :

$$H^m_{A,o} - H^m_{B,o} = 0.025 \text{ eV}$$

Ce calcul explique bien le signe et l'ordre de grandeur de la différence des barrières de saut.

b), Estimation de l'énergie de formation de la lacune.

On peut considérer, qu'en première approximation, former une lacune, c'est enlever un atome au sein du métal pour le placer sur un cran en surface, ce qui revient à couper la moitié des liaisons de cet atome avec le réseau.
Soit :

$$H^f_o = 0.6 \text{ eV}$$

Nous devons considérer que le bon accord avec les mesures expérimentales est un peu fortuit.
De même lorsqu'on ajoute les énergies de formation et de migration calculées de la lacune :

$$H^m_{A,o} + H^f_o = 1.46 \text{ eV à comparer à } 1.44 \text{ eV}$$

et

$$H^m_{B,o} + H^f_o = 1.44 \text{ eV à comparer à } 1.42 \text{ eV}$$

Remarque :

Signalons le calcul de Q_o, effectué par DUCHARME et WEAVER [66] pour plusieurs métaux dont le magnésium. Pour ce métal, la forme de potentiel de paire qui leur donne les meilleurs résultats est celle qu'avait prise SHAW et PYNN [67] pour expliquer le spectre de phonons de Mg. Notons que ce potentiel de paire ressemble de très près à celui de Shuy et Gaspari de la figure III.2.
Pour calculer l'énergie de formation H^f_o, (D) et (W) se réfèrent à un modèle décrit par HARRISSON [32], ce qui leur donne :

$$H^f_o = 0,69 \text{ eV}$$

Pour les énergies de migration, (D) et (W) ne tiennent, eux aussi, pas compte de la relaxation. Les valeurs qu'ils obtiennent sont identiques aux nôtres.

3 - Calcul du volume d'activation d'autodiffusion.

Pour un mécanisme lacunaire, le volume d'activation pour l'autodiffusion est la somme de deux termes correspondant à la formation et à la migration du défaut :

$$\Delta V_o = \Delta V^f_o + \Delta V^m_o$$

a), Estimation de ΔV^m_o.

Les modèles théoriques prévoient que ΔV^m_o est une fraction faible du volume atomique.

Par exemple, les calculs de SEEGER, SCHOTTKY et SCHMID [68] conduisent pour les métaux nobles à des volumes de migration compris entre 0.01 Ω et 0.06 Ω (Ω volume atomique).

FLYNN [69] donne une analyse dynamique de la fréquence de saut dans les cristaux monoatomiques (1 atome par maille). Il utilise l'approximation de Debye du spectre de phonons pour établir, entre autre, une expression du volume de migration.

Pour Au il obtient : $\Delta V_o^m = 0.2\ \Omega$.

On peut aussi évaluer ΔV_o^m par la théorie de l'élasticité, en assimilant l'atome de solvant à une inclusion sphérique dans un trou sphérique : la position de col. Le changement de volume du cristal, quand les constantes élastiques de la sphère et de la matrice sont égales, n'est fonction que des dimensions de la sphère et du trou avant déformation (Annexe G)

$$\Delta V = v_{sphère} - v_{trou}$$

Si l'on applique ce modèle au calcul de ΔV_o^m pour une structure compacte nous avons :

$$\frac{\Delta V_o^m}{\Omega} = \frac{\left[1 - (\sqrt{3} - 1)^3\right]}{\alpha}$$

avec :
$$\alpha = \frac{3\sqrt{2}}{\pi} = 1.35$$

Ce calcul donne une valeur nettement trop élevée : $\Delta V_o^m = 0{,}45\ \Omega$.
En effet, la position de col n'est pas une position d'équilibre, comme il est supposé dans le calcul élastique, la dilatation n'est transmise à la surface que bien après le passage de l'atome au col. Mais il nous montre que pour les structures compactes, $\Delta V_o^m/\Omega$ ne dépend pas du métal.

Cette idée est supportée par les expériences d'EMRICK qui trouve 0.15 Ω pour le volume de migration de Au [70] et 0.16 Ω pour celui de Al [71].

On peut donc penser que ΔV_o^m est du même ordre de grandeur dans Mg.

b), Calcul de V_o^f - Modèle de DEPLANTE [72].

Le volume de formation ΔV_o^f est le changement de volume du cristal quand un atome est enlevé au sein du cristal pour être mis sur un cran de la surface :

$$\Delta V_o^f = \Omega + \delta V_f$$

δV_f est le changement de volume du cristal dû à la relaxation autour du site laissé vacant.
Deplanté interprète l'effet de taille d'une lacune dans les métaux. Pour cela, il assimile la lacune à une charge $- z_o$, écrantée par la réaction du gaz d'électrons. Les ions du réseau de charge z_o, situés en premiers voisins et à la distance λ de la lacune, subissent une force $F(\lambda) = - z_o^2\, \epsilon(\lambda)$, où $\epsilon(\lambda)$ est le champ électrique dû à une charge unité, écrantée par le gaz d'électrons.

En écrivant que cette force est équilibrée par la réaction élastique du solvant Deplanté trouve :

$$\delta V_f = \frac{1}{3} \chi\, n\, z_o\, \lambda \left[- z_o\, \epsilon(\lambda)\right] \left(1 + \frac{r_\Omega^3}{\lambda^3} \frac{3}{4\,\mu}\right)$$

χ est la compressibilité, μ le module de cisaillement
n = 12 le nombre de premiers voisins
r_Ω = le rayon atomique et $\frac{r_\Omega^3}{\lambda^3} = 0.17$.

Avec les unités précisées ci-dessous, nous obtenons pour les métaux compacts :

$$\frac{\delta V_F}{\Omega} = -1.97 \underbrace{\chi}_{\text{en } 10^{12}\ \text{cm}^2/\text{dyne}} \cdot z_o^2 \cdot \underbrace{\lambda}_{\text{en Å}} \cdot \left(1 + \frac{0.1275}{\mu\chi}\right) \cdot \underbrace{\epsilon(\lambda)}_{\text{en u. at.}} \Big/ \underbrace{\Omega}_{\text{en cm}^3/\text{mole}}$$

En prenant la forme asymptotique de Hartree, DEPLANTE [72] et BEYELER et LAZARUS [59] justifient qualitativement que la relaxation est négative ($\delta V_F < 0$) pour les monovalents, quasiment nulle pour Be, et positive pour Al.

Dans le magnésium à la distance des premiers voisins :
$\epsilon = 2.736 \times 10^{-4}$ u. at. soit $\delta V_F = -0.18\ \Omega$

On voit donc qu'avec les estimations de ΔV_o^m faites précédemment on aurait :

$$\frac{\Delta V_o}{\Omega} = \frac{\Delta V_o^m}{\Omega} + \frac{\Omega}{\Omega} + \frac{\delta V_F}{\Omega} \simeq 1$$

ce qui est en bon accord avec la valeur trouvée expérimentalement.

Signalons, toutefois, que le modèle de Deplanté (ou le potentiel F.A.) est loin d'expliquer les relaxations très négatives autour des lacunes dans Zn, Cd et à un degré moindre dans Pb.

II. DISCUSSION SUR LES GRANDEURS LIEES A L'HETERODIFFUSION.

A. Résultats donnés par la théorie de Le Claire.

1 - Conditions sur le potentiel ou sur la distance λ_A^m

a), Signe du potentiel à λ_A^m

λ_A^m étant la distance d'une 1/2 lacune à la position de col, soit 11/16 λ dans le modèle de Le Claire.

Nous avons vu (Tableau II) que $\Delta Q_{//}$ et $-z_o V(\lambda_A^m)$ doivent être de même signe quand on utilise les potentiels classiques de (T.F.) ou (H), et que cette conclusion s'étend au potentiel (F.A.) seulement quand $V(\lambda_A^m) < 0$.

Examinons alors les résultats expérimentaux $\Delta Q_{//}$ relatifs à Ag et In :

$$\Delta Q_{//}^{Ag} < 0 \text{ et } \Delta Q_{//}^{In} > 0$$

Pour expliquer ces deux relations, il faut donc admettre que l'on a :

$$v(\lambda_A^m) < 0$$

où v (r) est le potentiel perturbateur d'une charge + 1.

Si nous nous reportons à la figure de l'annexe D, où sont représentés les trois potentiels cités, aucun d'entre eux ne satisfait à cette condition, pour $\lambda_A^m = 11/16\,\lambda$.

Les raisons de ce désaccord peuvent donc provenir soit du choix de λ_A^m soit de celui de v (r).

Comme λ_A^m est la distance du centre de gravité de l'hémisphère représentatif d'une des deux 1/2 lacune au col, λ_A^m ne peut admettre des variations autour de $11/16\ \lambda$, que dans des limites raisonnables.

Pour $\lambda_A^m > 14{,}5/16\ \lambda$ et avec (F.A.), la condition ci-dessus serait satisfaite ; mais alors il faudrait admettre que la 1/2 lacune chevaucherait la cellule atomique voisine située dans la direction du saut !

Ces arguments nous paraissent peu fondés, et il nous paraît préférable de chercher les raisons du désaccord dans le choix du potentiel V (r) adopté pour l'impureté.

Dorénavant nous garderons donc $\lambda_A^m = 11/16\ \lambda$.

b), Signe du champ électrique à $11/16\ \lambda$ - Anisotropie de diffusion.

L'existence de deux distances de saut λ_B et λ_A, est une donnée supplémentaire par rapport aux métaux cubiques.

Sous certaines conditions que nous préciserons, il est théoriquement possible d'en déduire la pente du potentiel à la distance $11/16\ \lambda$.
L'anisotropie d'hétérodiffusion s'écrit :

$$\frac{3}{2}\left(\frac{c}{a}\right)^2 \frac{D_\perp}{D_{/\!/}} = \left(3\ \frac{f_{Bx}}{f_{Az}}\ \frac{\omega_B}{\omega_A}\ \frac{C_B^\ell}{C_A^\ell} + \frac{f_{Ax}}{f_{Az}}\right) \qquad \text{(III.2)}$$

C_B^ℓ (C_A^ℓ) est la probabilité d'avoir une lacune près de l'impureté dans la configuration B (A).

Les calculs des facteurs de corrélation par la théorie de Le Claire effectués pour les solvants Zn [15], Cd [16], et Mg [46] montrent :

1. Quand il y a répulsion L-I à $\frac{11}{16}\ \lambda$ ($\Delta Q > 0$), les trois facteurs de corrélation sont voisins de 1 (annexe C) donc :

$$\frac{f_{Bx}}{f_{Az}} \simeq \frac{f_{Ax}}{f_{Az}} \simeq 1$$

2. Quand il y a attraction, ils diffèrent d'autant plus l'un de l'autre, que $\frac{c}{a}$ est différent de $\sqrt{\frac{8}{3}}$.

Ceux qui ont les valeurs les plus proches sont f_{Ax} et f_{Az} puisqu'ils sont relatifs au même saut.

Pour le magnésium, nous prendrons dans tous les cas :

$$\frac{f_{Ax}}{f_{Az}} \simeq 1$$

En introduisant l'expression de l'anisotropie d'autodiffusion dans III.2, nous trouvons :

$$\frac{f_{Az}}{f_{Bx}} \cdot \frac{f_{Bx,o}}{f_{Az,o}}\ \frac{\frac{3}{2}\left(\frac{c}{a}\right)^2 \frac{D_\perp}{D_{/\!/}} - 1}{\frac{3}{2}\left(\frac{c}{a}\right)^2 \frac{D_{\perp o}}{D_{/\!/ o}} - 1} = \exp\left(-\frac{\Delta H_B^m + \Delta H_B^f}{R\ T}\right) \exp\left(\frac{\Delta H_A^m + \Delta H_A^f}{R\ T}\right)$$

soit encore :

$$RT \, \mathrm{Log} \frac{f_{Az}}{f_{Bx}} \cdot \mathcal{F} = z_o \left(V\left(\frac{11}{16}\lambda_B\right) - V\left(\frac{11}{16}\lambda_A\right)\right)$$

$$= z_o \, Z \left[\frac{d\,v(r)}{d\,r}\right]_{r = \frac{11}{16}\lambda} (\lambda_B - \lambda_A)$$

avec :

$$\mathcal{F} = \frac{f_{Bx,o}}{f_{Az,o}} \frac{\frac{3}{2}\left(\frac{c}{a}\right)^2 \frac{D_\perp}{D_{/\!/}} - 1}{\frac{3}{2}\left(\frac{c}{a}\right)^2 \frac{D_{\perp o}}{D_{/\!/ o}} - 1}$$

$\mathcal{F}$ est calculé à partir des valeurs expérimentales.

Comme $\lambda_B > \lambda_A$ on a :

$$\text{Si } \frac{f_{Az}}{f_{Bx}} \cdot \mathcal{F} > 1 \Longrightarrow Z \left[\frac{d\,v\,(r)}{d\,r}\right]_{r = \frac{11}{16}\lambda} > 0$$

$$\text{Si } \frac{f_{Az}}{f_{Bx}} \cdot \mathcal{F} < 1 \Longrightarrow Z \left[\frac{d\,v\,(r)}{d\,r}\right]_{r = \frac{11}{16}\lambda} < 0$$

Nous donnons les conclusions relatives à chaque impureté dans le tableau XV. Les valeurs de $D_\perp/D_\lambda$ sont prises à une température moyenne de 550°C.

Tableau XV

	$D_\perp/D_{/\!/}$	$\mathcal{F}$	f_{Az}/f_{Bx}	Z	$\left[\frac{d\,v\,(r)}{d\,r}\right]_{r = \frac{11}{16}\lambda}$
Mg	1.14				
Ag	0.525	0.3	si < 3.3	< 0	> 0
Cd	1.18	1.02	~ 1	> 0	> 0
In	1.25	1.08	~ 1	> 0	> 0
Sn	1.07	0.89	~ 1	> 0	< 0
Sb	1.07	0.89	si < 1.12	> 0	< 0
			si > 1.12		> 0

L'hypothèse $f_{Az}/f_{Bx} < 3.3$ pour Ag est justifiée pour une matrice peu anisotrope comme Mg.

Par contre, pour Sb, on ne peut pas conclure.

Cette discussion concernant le signe du potentiel et celui du champ électrique, pour la distance $\frac{11}{16}\lambda$, montre que les potentiels classiques de (T.F.) et de (H) ne peuvent rendre compte de la diffusion de Ag et In dans Mg.

Remarque

Cette analyse qualitative de l'anisotropie, repose, en particulier, sur l'hypothèse implicite que $\lambda_B > \lambda_A$.
Si cette règle est vraie dans Mg pur, il n'en est peut être pas toujours de même en présence d'impuretés.
Le rapport $\frac{c'}{a'}$ de l'hexagone, construit autour d'un atome de soluté, d'après la théorie de l'élasticité (Annexe G) s'écrit :

$$\frac{c'}{a'} = \left(\frac{c}{a}\right)_{pur} \left(1 + \frac{1}{\Gamma} \frac{d\ (c/a)}{c/a\ d\ x}\right)$$

Γ est le coefficient d'amplification défini dans l'annexe G.

La variation des paramètres cristallins, c et a, en fonction de la concentration du soluté, a été mesurée pour Ag, Cd, In, Sn dans Mg [73].

Avec Ag, nous aurions $\frac{c'}{a'} \simeq 1.59$, pour Cd $\simeq 1.629$, si bien que l'on aurait toujours $\lambda_B > \lambda_A$ avec ces deux éléments. Par contre, une inversion dans les distances est possible à partir de In (1.64) et à peu près certaine pour Sn (1.67). Aucune mesure n'est faite pour Sb, mais le $\frac{c'}{a'}$ extrapolé serait supérieur à 1.632.

Il est donc possible que pour Sn et Sb, la pente du potentiel soit de même signe que pour Ag et In, puisque l'on aurait cette fois $\lambda_B < \lambda_A$.

La situation pour la diffusion est encore plus complexe, puisqu'une lacune est au voisinage immédiat de l'atome d'impureté, et dans ce cas plus rien ne pourrait être conclu sur les anisotropies.

Nous pensons toutefois que la très forte anisotropie $D_\perp / D_{//}$ enregistrée pour Ag, repose essentiellement sur des distances λ_B et λ_A très différentes. Cette anisotropie diminue quand le volume atomique de l'impureté augmente, jusqu'à devenir inférieure à celle d'autodiffusion pour Sn et Sb. C'est que, probablement pour ces deux éléments on a :

$$\left|\lambda_B - \lambda_A\right|_{Sn\ et\ Sb} < \left|\lambda_B - \lambda_A\right|_{Auto}$$

2 - Les résultats donnés par les potentiels de perturbation au premier ordre.

Nous donnons dans un souci de comparaison, les résultats obtenus avec les potentiels de (T.F.) et (H) (Tableau XVI) bien que l'on sache déjà que les valeurs ne seront pas satisfaisantes.

Il se trouve que c'est la forme asymptotique (F.A.) qui donne les désaccords les moins grands, essentiellement parce qu'elle prend des valeurs plus faibles que les autres potentiels à $11/16\ \lambda$.

3 - Potentiel déduit de la méthode des déphasages.

La forme asymptotique du potentiel, obtenue par cette méthode soit :

$$V(r) = \frac{\alpha_F\ k_F}{2\pi} \frac{\cos\ (2\ k_F\ r + \phi_F)}{(k_F\ r)^3}$$

ne diffère de (F.A.), que par un coefficient d'amplitude α_F, et essentiellement par l'introduction d'un terme de phase Φ_F. Nous désignerons par "forme asymptotique déphasée" (F.A.D.), ce potentiel.

Les termes α_F et Φ_F dépendent des déphasages $\eta_\ell (k_F)$ des fonctions d'onde partielles des électrons diffusés par la charge Z (Annexe E).

Nous donnons dans cette annexe deux méthodes pour calculer les η_ℓ. Nous y montrons que la méthode de calcul qui consiste à se donner un potentiel de (T.F.), dont le paramètre d'écran, q, est ajusté sur la règle de Friedel, conduit à un déphasage Φ_F insuffisant, pour expliquer l'hétérodiffusion de Ag et In dans Mg.

Nous développerons ici la deuxième méthode qui a donné des résultats assez probants dans Al [43, 44].

a), Calcul des $\eta_\ell (k_F)$ à partir de Z et de l'excès de résistivité $\Delta\rho_I$

Puisque Mg est un métal normal (les couches électroniques entourant le noyau sont complètes), on peut supposer que les électrons de conduction ont essentiellement un caractère "s" et "p". Cela revient à ne considérer que les déphasages η_o et η_1 dans la suite des η_ℓ.

Les équations 1 et 2 de l'annexe E deviennent alors :

$$Z = \frac{2}{\pi} (\eta_o + 3\eta_1)$$

et $$\Delta\rho_I = \frac{4\pi C}{z_o k_F} (\sin^2 (\eta_1 - \eta_o) + 2 \sin^2 \eta_1) \quad \text{en u.a.}$$

ce qui revient à résoudre l'équation trigonométrique :

$$3 - 2U = \cos (\pi Z - 4 N_1) + 2 \cos N_1 \qquad \text{(III.3)}$$

avec $U = \frac{\Delta\rho_I z_o k_F}{21.8 \times 4\pi}$ si $\Delta\rho_I$ est en $\mu\,\Omega$ cm/at %

$N_1 = 2\eta_1$

$N_o = 2\eta_o = \pi Z - 3 N_1$

Une difficulté qui n'est généralement pas soulignée par les auteurs, [43, 44] est qu'il existe plus d'un couple de valeurs possibles pour η_o et η_1. Par exemple pour In nous trouvons :

$N_1 = 2\eta_1 = 71°$	$N_1 = 8°$	$N_1 = -61.5°$
$N_o = 2\eta_o = -6°$	$N_o = 183°$	$N_o = 391.5°$

La dernière solution n'est certainement pas réaliste vu que $\eta_o > \pi$.

C'est seulement dans le cas où le potentiel électrostatique V est faible et prend un signe constant pour tout r, que η_ℓ a le même signe que V [65].

Quand la perturbation est quelconque, le signe de η_ℓ n'est pas directement prévisible.

Pour nous guider dans le choix de la solution η_1 la plus probable, nous nous rappelons que dans le cas d'un potentiel V proportionnel à Z, les déphasages sont eux aussi proportionnels à Z (Annexe E).

Sur la figure III.5 où nous avons porté η_1 en fonction de Z^* (*) nous constatons que pour chaque élément, il existe toujours une valeur η_1 dont le point représentatif se trouve sur une droite passant par l'origine. Nous avons donc retenu

(*) Dans Z^*, on tient compte de la charge apparue, due à un effet de taille de la cellule contenant l'impureté (Tableau XVII).

cette valeur, bien qu'ici nous ne puissions justifier, par des arguments physiques, la linéarité de η_1 en fonction de Z^*.

Les valeurs de η_1 et η_o relatives à chaque élément figurent sur le tableau XIX.

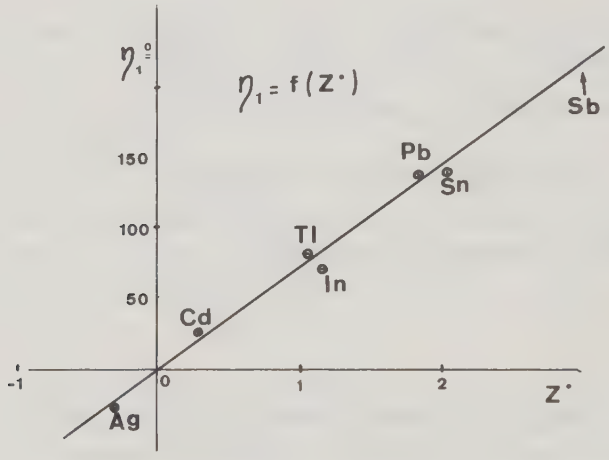
Comme nous ne disposons pas de mesure de $\Delta\rho_I$ pour Sb dans Mg, nous avons supposé que la droite de la figure III.5 pouvait s'extrapoler pour Z = + 3.

b), Résultats donnés avec la forme asymptotique déphasée (FAD).

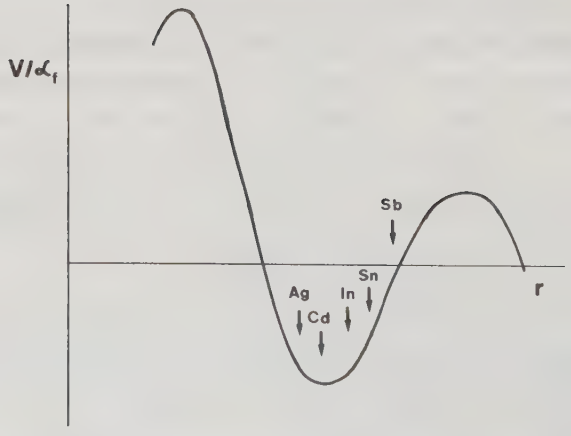
Sur la figure III.7, nous avons représenté par une flèche, la distance $\frac{11}{16}\lambda$ pour divers éléments.

Les anisotropies de diffusion sont cohérentes, à l'exception de Ag, avec les remarques données au paragraphe II.A.1.b.

On peut prévoir que les signes pour ΔQ conviendront. Nous donnons sur le tableau XX les résultats de ΔQ et des facteurs de corrélation avec le potentiel (F.A.D.).



- Fig. III.5 -



- Fig.III.7 : Déphasages du potentiel (F.A.D.) pour différents éléments dans Mg -

L'accord quantitatif n'est pas bon quand il y a répulsion entre les deux demi-lacunes et l'atome d'impureté en position de col.

Nous avons vu (chapitre I, III.B.2.b) que lorsque la corrélation est nulle, le terme C_A l'est aussi et ne vient donc pas corriger le terme $(\Delta H_A^f + \Delta H_A^m)$ comme c'est le cas quand il y a attraction L-I.

On peut donc penser, que d'une façon générale, l'amplitude de ce potentiel (F.A.D.) est trop grande et donne des valeurs excessives à $(\Delta H_A^f + \Delta H_A^m)$.

Remarquons également, que le rapport des fréquences de vibration des atomes d'impureté et de solvant ν/ν_o donné par l'équation I.20 bis (tableau XX), est grosso modo égal au rapport inverse des racines carrées des masses atomiques, à l'exception de Sn et Sb.

c), Critique de la méthode des déphasages appliquée à la diffusion.

Faute de pouvoir calculer le potentiel perturbateur pour les faibles distances de r, nous avons supposé que la forme asymptotique (F.A.D.) pouvait s'extrapoler à une distance inférieure à la distance des proches voisins, afin d'appliquer le traitement de Le Claire.

Mais il est une hypothèse encore plus risquée. Nous avons calculé V (r) comme si l'impureté était isolée, et écrit que son énergie d'interaction avec la lacune de charge $- z_o$ était :

$$W(r) = - z_o V(r)$$

Or nous n'en avons le droit, que si $- z_o$ est une petite perturbation. Sinon, nous devrions traiter de façon autocohérente l'écran que constituent les électrons de conduction en se réarrangeant autour des charges Z et $- z_o$. Ce problème est seulement résolu [77] quand Z et $- z_o$ sont suffisamment loin et W (r) prend la forme asymptotique :

$$W(r) \sim \frac{E_F}{\pi} \alpha_F \alpha_{F,o} \frac{\cos(2 k_F r + \Phi_F + \Phi_{Fo})}{(k_F r)^3}$$

où les quantités Φ_F, α_F et Φ_{Fo} et $\alpha_{F,o}$ sont définies pour chaque charge Z et $-z_o$ supposée isolée.

En conclusion, le modèle de Le Claire donne un schéma simple de compréhension de l'hétérodiffusion, tant que l'on considère les charges en présence comme de petites perturbations. Quand on s'éloigne de cette approximation, on est obligé de faire des suppositions difficilement justifiables, si bien que l'approche revêt un caractère plus empirique que théorique dont la seule justification est dans l'accord ou non avec l'expérience.

B. Modèle prenant en compte l'effet de taille et l'effet de valence dans un métal isotrope.

Dans le chapitre I,III.A, nous avons vu, que le modèle de Swalin, qui repose sur des concepts d'élasticité uniquement, permet d'accéder après ajustement de certaines constantes à la valeur de ΔQ.

Un traitement de ce genre, appliqué au stade atomique, peut paraître assez critiquable. Pourtant la théorie récente de FLYNN [69], par exemple, montre que les constantes élastiques du solvant permettent de décrire de façon satisfaisante les sauts atomiques.

Nous allons reprendre ici certaines idées du calcul de Swalin, mais en essayant, autant que faire se peut, de tenir compte à la fois des effets stériques et des effets électriques, dans l'évaluation des énergies de migration.

Comme le domaine d'application de ce modèle est relatif aux matrices isotropes, nous utiliserons les notations couramment employées pour les métaux de structure cubique soit :

ΔH_2 $(= \Delta H_A^m = \Delta H_B^m)$ pour le saut de l'impureté

ΔH_1 $(= \Delta H_a'^m = \Delta H_b'^m)$ pour le saut non dissociatif de l'atome de solvant

ΔH_3 $(= \Delta H_c'^m = \Delta H_c^m)$ pour le saut dissociatif de l'atome de solvant

ΔE $(= \Delta H_A^f = \Delta H_B^f)$ pour l'énergie de liaison L-I à la position stable

et $C = (C_A) = R \dfrac{\partial \text{ Log } f_2}{\partial\ 1/T}$

Pour le calcul de ΔH_2, nous nous réfèrerons comme le fait Swalin, au formalisme développé par FRIEDEL [78,40] et ESHELBY [79], qui est purement élastique, mais en tenant compte comme le fait DEPLANTE [72], du travail des forces d'origine électrostatique, travail qui résulte du déplacement des ions solvants dans le champ perturbateur du soluté. Ce calcul nous amènera à formuler un certain nombre d'hypothèses qui seront précisées par la suite.

L'évaluation de C nécessite la connaissance de ΔH_1 et ΔH_3 (sauts non dissociatifs et dissociatifs). Nous supposerons $\Delta H_3 \simeq 0$ (voir plus loin). Quant à ΔH_1, le calcul sera mené de façon très analogue à celui de ΔH_2.

Enfin nous conserverons la façon purement électrostatique de Lazarus et Le Claire pour calculer ΔE, puisqu'en général les valeurs obtenues sont d'un bon ordre de grandeur, et qu'il est impossible de décrire correctement, d'un point de vue élastique l'interaction lacune-soluté.

1 - Calcul de ΔQ.

a), Calcul de ΔH_2.

Les constantes élastiques (*) sont prises à la température ambiante. Nous supposerons que la contribution de la température s'annule dans ΔH_2 qui est la différence $H_2 - H_o$.

En transposant le formalisme de Friedel et d'Eshelby à celui de la position de col de l'atome de solvant, son énergie de migration H_o, sera donc l'énergie d'interaction élastique d'une sphère, représentée par l'atome de solvant de rayon R_o, forcée dans une cavité sphérique de rayon $r^o_{t,c}$.

L'état de référence, c'est-à-dire celui pour lequel la sphère et la cavité ont une énergie nulle, est celui où l'atome de solvant est en position stable.

Pour l'hétérodiffusion, la situation est plus complexe. L'atome de soluté B, qui, dans le métal B pur, avait un rayon atomique R_2, prend en position stable dans le métal A, un rayon d'équilibre ρ_s.

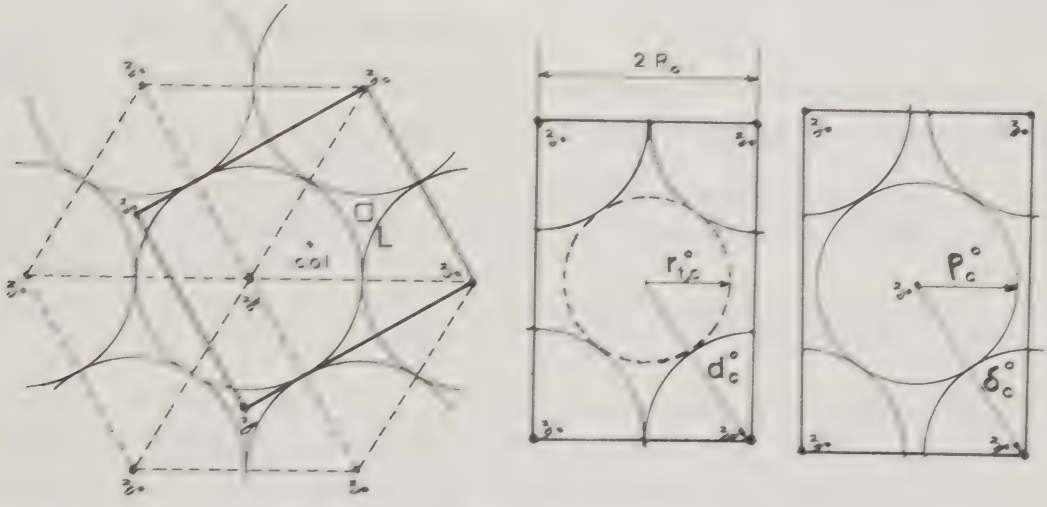
(*) Les valeurs des constantes élastiques sont extraites de la référence [58].

Le rayon du col $r_{t,c}$, avant le saut B est donc différent de $r^o_{t,c}$. Au premier ordre près, nous tiendrons compte implicitement de l'énergie emmagasinée par le système pour la position stable, par l'intermédiaire des rayons modifiés de la sphère et de la cavité. L'atome de rayon ρ et la cavité de rayon $r_{t,c}$ serviront donc d'état de référence pour calculer l'énergie élastique nécessaire pour passer le col.

De plus, la charge relative Z du soluté située au col, créé un champ électrostatique dans le métal du solvant. La répartition spatiale des ions du réseau est perturbée par la pression élastique et la force électrostatique de l'atome B, et diffère donc de celle pour l'autodiffusion. La différence entre ces deux configurations d'ions, entraîne une variation d'énergie électrostatique $\Delta H_{2\ elec}$, due aux déplacements relatifs de ces ions dans le champ électrostatique de Z.

Nous ferons l'hypothèse que l'énergie de migration H_2 est la somme de l'énergie élastique et de l'énergie $\Delta H_{2\ elect}$. Les notations employées dans les différents cas de figure sont rassemblés dans le tableau XXI.

α - Détermination de H_o



- Fig.III.2 : Configuration du col avant et pendant le saut de l'atome de solvant -

Quand le rayon de l'atome de solvant de compressibilité χ_o passe de R_o à ρ^o_c (rayon d'équilibre) il emmagasine une énergie élastique :

$$E_S = \frac{6\pi}{\chi_o} R_o \left(\rho^o_c - R_o\right)^2$$

En même temps la matrice considérée comme un milieu isotrope de module de cisaillement μ_o, emmagasine l'énergie :

$$E_M = 2\pi \mu_o r^o_{t,c} \left(\rho^o_c - r^o_{t,c}\right)^2$$

Le rayon d'équilibre ρ^o_c est tel qu'il minimise $E_S + E_M$ soit :

$$\rho^o_c = R_o \frac{(\sqrt{3} - 1)^2 + x_o}{(\sqrt{3} - 1) + x_o} \qquad \text{avec } x_o = \frac{0.75}{\mu_o \chi_o} \qquad \text{(III.4)}$$

Nous exprimons les constantes élastiques μ_o et $1/\chi_o$ en dynes/cm^2 x 10^{-12} et le rayon R_o en Å (que nous prendrons égal au rayon de Goldschmidt du métal) si bien que :

$$H_o = \alpha_c \; 0.622 \; \frac{R_o^3}{\chi_o} \; \frac{1}{x_o + (\sqrt{3} - 1)} \quad \text{en eV} \qquad \text{(III.5)}$$

α_c est une constante arbitraire qui tient compte des approximations faites dans le modèle (assimilation de la position de col à une cavité sphérique, constantes élastiques prises à l'ambiante etc ...).

Nous ajustons α_c sur les valeurs expérimentales de l'énergie de migration de la lacune (Tableau XXII) dans Ag, Cu, Au, Al, Pt, Ni, Mg, Zn et Cd. Etant donné l'imprécision expérimentale sur H_o, et les hypothèses faites, nous remarquons que α_c est sensiblement constant. Nous supposerons que ce facteur α_c reste inchangé dans le calcul de l'énergie élastique pour l'hétérodiffusion.

D'après les remarques faites en début du paragraphe, nous devons connaître pour déterminer H_2, la distance δ_c^o (Fig. III.8).

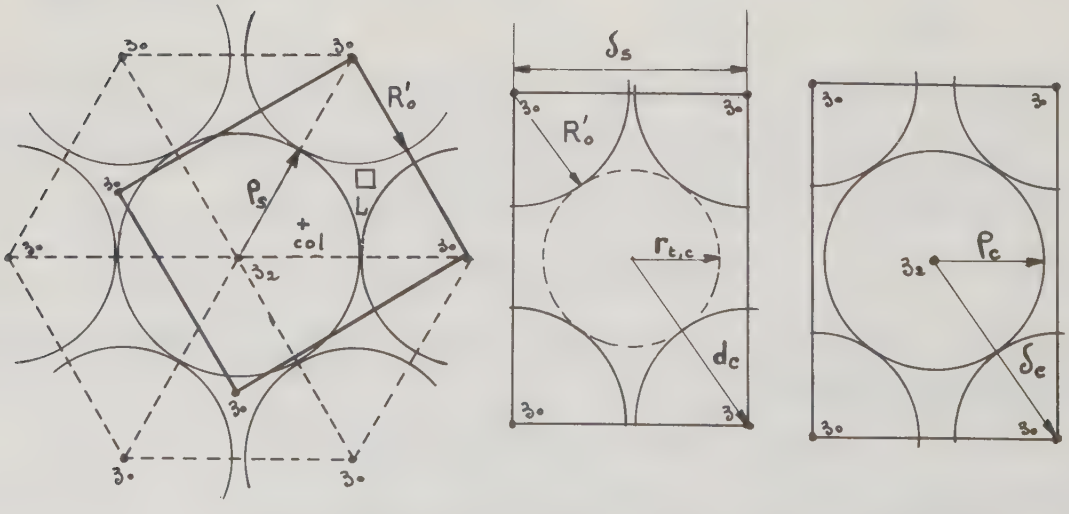
Dans un milieu fini et isotrope le déplacement s'écrit :

$$u(r) = A\,r + B / r^2 \qquad A \text{ et } B \text{ sont des constantes}$$

Comme les dimensions du trou sont négligeables devant celles de l'échantillon le déplacement est proportionnel à $1 / r^2$ soit :

$$\delta_c^o = d_c^o + \left(\frac{r_{t,c}^o}{d_c^o}\right)^2 (\rho_c^o - r_{t,c}^o) = 0.178\,(\rho_c^o - r_{t,c}^o) \qquad \text{(III.6)}$$

β - Détermination de H_2



- Fig. III.9 : Configuration du col avant et pendant le saut de l'atome de soluté -

Avant de traiter le problème du col pour l'hétérodiffusion, il est nécessaire de connaître la configuration géométrique avant le saut de l'atome de soluté.

Pour simplifier l'exposé, supposons que nous connaissions le rayon d'équilibre ρ_s de l'atome de soluté en position stable (Fig. III.9). Les onze charges z_o qui l'entourent sont passées de la distance d_s ($d_s = 2\ R_o$) à la distance δ_s suivant la loi du déplacement en $1/r^2$:

$$\delta_s = d_s + \left(\frac{r_{t,s}}{d_s}\right)^2 (\rho_s - r_{t,s}) = d_s + \frac{\rho_s - R_o}{4}$$

Si les onze atomes de solvant se déforment en restant sphériques leur nouveau rayon sera : $R'_o = \delta_s - \rho_s$.

Le déplacement de ces atomes étant radial, la configuration du col se déduit de celle de l'autodiffusion par une homothétie. D'après la figure III.9 :
$d_c = \sqrt{3/2}\ \delta_s$

$$r_{t,c} = d_c - R'_o = 0.967\ \rho_s - 0.235\ R_o \qquad \text{(III.7)}$$

Comme nous l'avions fait pour le calcul de H_o, l'énergie élastique emmagasinée au col par l'atome de soluté de compressibilité χ_2 et par la matrice du solvant est :

$$H_2 \text{ élast.} = 8\ \pi\ \alpha_c \left[\mu_o\ r_{t,c}\ (\rho_c - r_{t,c})^2 + 0.75\ r_{s,c}\ (\rho_c - r_{s,c})^2/\chi_2\right]$$

La variation d'énergie électrostatique qui apparaît lors de la relaxation différentielle du réseau du col, occupé par un atome de soluté d'une part, et un atome de solvant d'autre part s'écrit :

$$\Delta H_2 \text{ élect.} = n\ z_o\ Z \left[v\ (\delta_c) - v\ (\delta_c^o)\right] = -\ n\ z_o\ Z\ \epsilon\ (\delta_c^o)\ (\delta_c - \delta_c^o)$$

$\epsilon(d)$ et $v\ (d)$ sont le champ et le potentiel perturbateur d'une charge unité.
n est le nombre d'ions du solvant en interaction électrostatique avec la charge Z. Nous limiterons ici cette interaction aux ions constituant la fenêtre du col (n = 4).

ΔH_2 élect. s'exprime en fonction du rayon d'équilibre ρ_c puisque les ions du col sont attachés au continuum élastique de la matrice :

$$\delta_c - d_c = \left(\frac{r_{t,c}}{d_c}\right)^2 (\rho_c - r_{t,c})$$

La minimisation de $H_2 = H_2$ élast. $+ \Delta H_2$ élect. donne ρ_c soit :

$$\rho_c = \frac{82.2\ n\ z_o\ Z\ \epsilon\ (\delta_c^o)\ (r_{t,c}/\ dc)^2 + 16\ \pi\ \alpha_c \left[\mu_o\ r_{t,c}^{\ 2} + 0.75\ r_{s,c}^{\ 2}/\chi_2\right]}{16\ \pi\ \alpha_c \left[\mu_o\ r_{t,c} + 0.75\ r_{s,c}/\chi_2\right]} \qquad \text{(III.8)}$$

Finalement :

$$H_2 = 27.2\ n\ z_o\ Z \left[v(\delta_c) - v\ (\delta_c^o)\right] + 15.8\ \alpha_c \left[\mu_o\ r_{t,c}\ (\rho_c - r_{t,c})^2 + 0.75\ r_{s,c}\ (\rho_c - r_{s,c})^2\ /\chi_2\right] \qquad \text{(III.9)}$$

Le champ et le potentiel électrostatique étant exprimés en unités atomiques (*) H_2 est en eV.

Ce calcul suppose au préalable que l'on ait déterminé ρ_s. Nous calculons cette quantité à partir d'une relation analogue à l'équation (III.8). Le rayon de l'atome de soluté au repos $r_{s,s}$ sera pris égal au rayon de Goldschmidt R_2 du soluté pur.

Le champ électrique de la charge Z interagit avec la première couche atomique (n = 11) située à la distance $d_s = 2\ R_o$ de Z soit :

$$\rho_s = \frac{82.2\ n\ z_o\ Z\ \epsilon(2\ R_o)\ /\ 4 + 16\ \pi \left[\mu_o\ R_o^{\,2} + 0.75\ R_2^{\,2}\ /\chi_2\right]}{16\ \pi \left[\mu_o\ R_o + 0.75\ R_2\ /\chi_2\right]} \qquad \text{(III.10)}$$

En résumé pour calculer ΔH_2 nous avons suivi les étapes successives :

1 - Détermination de la constante d'ajustement α_c et de δ_c^o (éq. III.5 et 6)

2 - Détermination du rayon d'équilibre du soluté ρ_s pour la position stable (éq. III.10) et du rayon du col $r_{t,c}$ avant le saut (éq. III.7).

3 - Calcul du rayon ρ_c (éq. III.8)

4 - Enfin de l'équation (III.9) on détermine H_2 et l'on a :

$$\Delta H_2 = H_2 - H_{o\ exp}$$

b), Evaluation approximative du terme C.

L'expression du facteur de corrélation f_2 d'un c.f.c., conduit suivant l'approche de Le Claire à une équation implicite (I.21) permettant la détermination du terme C :

$$C = \frac{A_2}{A_o}\ f_o\ \exp\ (C\ /\ RT)\ \exp\ (-\Delta H_2\ /\ RT)\ x$$

$$\left\{ \frac{(\Delta H_2 - \Delta H_1)\ \exp\ (-\Delta H_1 / RT) + 7/2\ F\ (\Delta H_2 - \Delta H_3)\ \exp\ (-\Delta H_3 / RT)}{\left[\exp\ (-\Delta H_1 / RT) + 7/2\ F\ \exp\ (-\Delta H_3 / RT)\right]^2} \right\}$$

A_2 et A_o sont les facteurs de fréquence expérimentaux de l'hétéro et de l'autodiffusion.

Les énergies H_3 et H_1 sont toutes deux relatives à la migration d'un atome de solvant. Mais le milieu n'est plus homogène à cause de la présence de l'impureté si bien que le traitement de ces barrières de saut n'est plus en toute rigueur un problème à symétrie sphérique.

Etant donné que quatre atomes de solvant constituent la figure de col pour les sauts dissociatifs nous prendrons : $H_3 \simeq H_o$ ($\Delta H_3 \simeq 0$).

Pour le saut non dissociatif, nous supposerons que la matrice reste un milieu isotrope, mais dont le module de cisaillement sera affecté par la présence de l'impureté. Le nouveau module μ_{o1}, sera compris entre μ_2 et μ_o.

(*) 1 u.a. d'énergie = 27.2 eV = 43.5×10^{-12} erg

1 u.a. de force = 82.2×10^{-4} dyne.

Pour avoir une idée de l'amplitude du terme C, nous prenons arbitrairement

$$\mu_{o1} = 3/4\ \mu_o + 1/4\ \mu_2$$

et nous calculons le rayon d'équilibre ρ_c^{o1} et H_1 de la même façon que pour l'auto-diffusion en remplaçant μ_o par μ_{o1} dans (III.8).

Finalement, avec les unités précisées ci-dessus nous aurons :

$$H_1 = 15.8\ \alpha_c \left[\mu_o .\ 0.732\ R_o\ (\rho_c^{o1} - 0.732\ R_o)^2 + 0.75\ R_o\ (\rho_c^{o1} - R_o)^2 / \chi_o\right]$$

et :

$$\Delta H_1 = H_1 - H_o\ exp$$

c), Calcul de ΔE.

Nous utilisons la méthode de Lazarus et de Le Claire pour calculer ΔE soit :

$$\Delta E = -\ z_o\ (\ z_2 - z_o)\ v\ (2\ R_o)$$

En fin de compte, en résumant les résultats obtenus précédemment, nous aurons :

$$\Delta Q = \Delta E + (H_2 - H_o\ exp) - C$$

Dans les calculs qui suivent, nous avons pris pour l'ensemble des solvants le potentiel de Hartree (H) (sauf pour le calcul de ΔE dans Al, où nous avons pris le potentiel (F.A.)).

2 - Résultats pour différents solvants.

Nous disposons à l'heure actuelle d'un inventaire appréciable de mesures d'hétérodiffusion relatives à des matrices de structure c.f.c. ou h.c. Il nous a donc paru intéressant d'appliquer notre calcul, non seulement au magnésium, mais à tous les autres métaux où nous disposions de résultats expérimentaux, et à propos desquels on puisse supposer :

1 - que le mécanisme de diffusion est lacunaire,

2 - que la théorie de l'électron libre est applicable pour pouvoir utiliser soit un potentiel (T.F.) soit (H) soit (F.A.).

C'est pourquoi nous nous sommes intéressés aux matrices monovalentes Cu, Ag et Au, bivalentes Be, Zn, Cd et Mg, et enfin à une matrice trivalente : Al. Le solvant Ni ne répond pas à la condition 2. PELLEG [95] utilise pourtant un potentiel (T.F.) pour appliquer le modèle de Le Claire à ce solvant. Nous donnerons donc, nous aussi, les résultats de ΔQ pour Ni à titre de comparaison.

a), Rayon d'équilibre ρ_s pris par l'atome de soluté en position stable.

Dans l'annexe D, nous montrons qu'avec un modèle qui repose sur les bases de la théorie de l'élasticité, il est possible de connaître la relaxation de la première couche atomique autour d'un atome d'impureté.

La variation du rayon de la cellule atomique, quand on remplace un atome de solvant par un atome d'impureté, calculée à partir des valeurs expérimentales des variations des paramètres cristallins avec la concentration Δx est donnée par la relation :

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{exp} = \frac{1}{3}\frac{\Delta\Omega_t}{\Omega} = \begin{cases} 1/\Gamma_a \frac{\Delta a}{\Delta x} \text{ pour un métal cubique} \\ 1/3\Gamma \left(\frac{2\Delta a}{a \Delta x} + \frac{\Delta c}{c \Delta x}\right) \text{ pour un métal h.c.} \end{cases}$$

Dans notre calcul où $\frac{\Delta R}{R} = \frac{\rho_s - R_o}{R_o}$, les valeurs prévues des relaxations dans le magnésium sont très encourageantes (tableau XXIII).

Mais les résultats sont encore plus significatifs si nous regardons les cas de figure suivants : Cd et Zn dans Al, Mg et Zn dans Al, et Cu et Ag dans Al. Nous remarquons que chaque fois les deux solutés ont :

- Même valence relative Z dans le solvant
- Un rayon atomique respectivement plus grand et plus petit que celui de l'atome de solvant.

Tableau XXI

Notations utilisées dans les calculs

configuration / rayons et distances	Col. Auto.	Stable Hétéro.	Col Hétéro.
Rayon de la sphère au repos (avant insertion) r_s	$r^o_{s,c} = Ro$	$r_{s,s} = R_2$	$r_{s,c} = \rho_s$
Rayon de la cavité au repos : r_t	$r^o_{t,c} = (\sqrt{3}-1)\ Ro$	$r_{t,s} = Ro$	$r_{t,c}$
Rayon de la cavité à l'équilibre ρ	ρ^o_c	ρ_s	ρ_c
Distance de la première couche atomique au centre de la cavité au repos : d	$d^o_c = \sqrt{3}\ Ro$	$d_s = 2\ Ro$	d_c
Distance de la première couche atomique au centre de la cavité à l'équilibre : δ	δ^o_c	δ_s	δ_c

Un modèle électronique, qui considère les ions ponctuels, par exemple celui de Deplanté, ne peut prévoir qu'une relaxation de même sens autour de ces deux types d'atomes d'impuretés.

Or les trois exemples précédents montrent qu'il n'en est pas ainsi, et que la relaxation est d'abord donnée par des considérations de rayons atomiques (Tableau XXIII).

Nous pouvons donc supposer que si le rayon atomique d'un atome $\mathcal{B}$ mesuré dans le métal $\mathcal{B}$, garde une réalité physique quand on le dissout dans $\mathcal{A}$ il doit en être de même lors du passage de la position de col.

b), Comparaison des valeurs de $\Delta Q_{exp.}$ et $\Delta Q_{théorique}$.

Avant d'examiner le cas de chaque solvant et de préciser éventuellement les hypothèses supplémentaires faites, il est bon, au préalable de donner quelques précisions ou rappels :

- Une énergie d'activation est difficilement connue à mieux de 3%. Par exemple pour l'autodiffusion de Ag, qui est un cas expérimental relativement facile, la divergence suivant les auteurs est supérieure à 5% [21. p. 1129] et les avis sont autrement partagés sur la valeur de Q_o de Al (> 15%).

Pour comparer $\Delta Q_{théo.}$ et $\Delta Q_{exp.}$, et pour juger de la validité de notre calcul, nous adopterons pour critère de tolérance :

$$\Delta Q = \pm 6\% \, Q_o$$

ce qui représente donc un test relativement draconien.

- Nous comparerons nos valeurs à celles données par le modèle de Le Claire. Nous reprendrons dans ce cas, les valeurs expérimentales choisies par les auteurs.

Pour avoir une base de comparaison, nous prendrons la détermination de $\Delta Q_{Le\ Claire}$, établie avec un potentiel (T.F.) sauf pour Al où le potentiel oscillant (F.A.) est mieux adapté.

- Dans notre modèle, nous avons utilisé un potentiel (H). Notons que les seules distances qui interviennent dans le calcul du champ électrique ϵ (d) sont celles définies pour les proches voisins. A l'exception du solvant Al, les forces électriques obtenues avec (H) sont, sinon comparables, du moins de même signe, à celles qui seraient données par un potentiel (T.F.).

- Enfin, nous comparerons les résultats obtenus pour la différence $(H_2 - H_o)$, quand l'effet élastique est seul pris en compte $(\Delta H_{élast.})$ ce qui revient à faire Z = 0, et quant l'effet électrique lui est ajouté (ΔH_2).

Toutes les énergies seront données en kcal/mole.

α - Les matrices nobles et le Ni (Tableau XXIV).

Pour Ni, nous avons repris les valeurs de k_F, z_o et Z proposées par PELLEG [95] ($k_F = 0.62\ \mu.a$ et $z_o = 0.6$).

Tous ces solvants, Ag, Cu, Au et Ni se caractérisent par un module de cisaillement μ_o élevé. Dans la plupart des cas, le module de rigidité $K_2 = \frac{1}{\varkappa_2}$ de l'impureté est inférieur ou du moins comparable à μ_o.

Nous remarquons que dans ces matrices peu compressibles, $\Delta H_{élast.}$ est comparable à ΔH_2. L'effet du champ électrique donnée par le potentiel (H), est très secondaire, et pourrait à la rigueur être négligé.

Notons que la diffusion de Au dans Ag et de Ag dans Au, éléments qui ont même Z et même rayon atomique, s'explique très bien par une différence de compressibilité de ces deux métaux.

De même dans Ni, l'effet de la grande rigidité de Mo et W traduit la difficulté qu'ont ces deux atomes à franchir le col, alors que le modèle électronique de Le Claire ne peut expliquer ce comportement.

Les résultats pour ΔQ sont dans l'ensemble satisfaisants. Le critère de 6% Q_o est en défaut seulement pour Cu et Au dans Ni et le signe de ΔQ n'est pas prédit pour Cu et Co dans Ni, et pour Cu dans Ag et vice versa.

β - Les matrices hexagonales bivalentes Mg, Zn, Be et Cd (Tableau XXV)

Notre modèle suppose un déplacement radial des ions du réseau autour de l'atome responsable de la déformation. Son application aux métaux hexagonaux est donc certainement assez discutable surtout pour Zn et Cd. Faute d'un calcul plus raffiné qui tiendrait compte de l'empilement non compact des plans denses, nous calculerons les dimensions du col, comme pour les métaux c.f.c. à partir du rayon de Goldschmidt pris pour un nombre de coordinance 12, et qui dans ce cas est une valeur intermédiaire entre les deux 1/2 distances des premiers voisins.

Dans Be, nous ne connaissons pas de valeur expérimentale d'énergie de formation de la lacune. Nous avons donc pris arbitrairement une valeur de la constante α_c comparable à celle des autres éléments (Tableau XXII) soit $\alpha_c = 1.3$ ce qui donne $H_o = 1.014$ eV.

Cette fois les valeurs de $\Delta H_{élast.}$ et de ΔH_2 (élast. + élect.) sont en règle générale assez différentes surtout quand Z est positif. Pour la position de col de ces matrices qui sont plus "molles" que les monovalentes Ag, Cu et Au, l'effet de la pression électrique de Z peut "rivaliser" avec celui de la pression élastique. Il semble, que dans l'ensemble, les résultats sont meilleurs en prenant ΔH_2 plutôt que $\Delta H_{élast.}$

Il arrive dans certains cas (Cu dans Zn, Ag et Au dans Cd) que l'équation implicite III.8 n'ait pas de solution. Nous avons vu, que lorsque ce cas se produit, C pouvait être négligé (Annexe B) si bien que nous prendrons $\Delta Q = \Delta E + \Delta H_2$.

Vues les approximations faites sur l'isotropie, il ne faut pas s'attendre à un bon accord quantitatif. Néanmoins le signe ΔQ est prédit convenablement à l'exception de Ag et Sb dans Mg.

Examinons plus en détail le cas du magnésium qui nous intéresse directement dans ce travail.

L'énergie d'activation de l'argent mesurée suivant l'axe c n'est pas expliquée mais il ne faut pas oublier que notre modèle ne peut calculer qu'un effet moyen, et que $\Delta Q_{//} + \Delta Q_{\perp}$ est effectivement positif.

Pour Sb, ΔQ_{exp} et $\Delta Q_{théo}$ sont sensiblement nuls. Cet exemple illustre bien que la dépendance avec Z n'est pas une règle absolue.

Dans cette optique, nous avons mesuré à la microsonde le coefficient de diffusion du Bi dans Mg à 500°C. Nous trouvons $D_{//}/D_{//_o} \sim 2.5$, ce qui montre, qu'en accord avec les prévisions du modèle, il faut s'attendre à trouver pour Bi : $\Delta Q_{exp} < 0$.

Plusieurs tentatives infructueuses furent faites pour mesurer la diffusion de Na. La totalité du traceur reste bloquée à la surface des échantillons. Il est vrai que même à l'état liquide Na et Mg ne sont pas miscibles.

Pour Al et Zn nous avons quelques éléments de comparaison grâce à des mesures faites sur polycristaux de Mg. Nous avons déjà signalé (Tableau XX) que Al diffusait plus lentement que Mg.

Le Zn d'après les mesures de LAL[19] aurait un comportement différent de son homovalent le Cd, bien que d'après la correction de Blatt, on ait $Z^*_{Zn} > Z^*_{Cd} > 0$.

Alors que le Cd est un traceur lent, le Zn est un traceur rapide, la courbe d'Arrhénius chevaucherait celle de Ag, ce qui laisserait supposer un $\Delta Q_{//} < 0$.

Nous avons là, un exemple supplémentaire comparable à Sb.

On peut donc se demander, quand la dépendance entre ΔQ et Z est clairement établie (comme dans Cu ou Ag), si la cause première n'est pas dans la dépendance des rayons atomiques avec la valence.

σ - Une matrice trivalente : Al

Une difficulté pour ce métal est l'indétermination qui existe dans les valeurs expérimentales des constantes de diffusion.

Pour Q_o, nous prendrons la valeur donnée par VOLIN et BALLUFFI [84] soit Q_o = 30.2 kcal/mole et qui a été reprise par HOOD [43]. C'est une valeur intermédiaire entre les mesures données par la méthode des traceurs (34 k/m) et celles données par R.M.N. (29 kcal/m).

De même, les faibles solubilités de certains éléments et la barrière d'oxyde d'alumine à la surface des échantillons rendent les mesures des coefficients d'hétérodiffusion assez imprécises (voir par exemple les courbes de pénétration de Sb [105]).

Tableau XXVI

Hétérodiffusion dans Al.

Solvant	Soluté	ρ_s	$\Delta H_{élast}$	ΔH_2 (H)	ΔE (F.A.)	C	ΔQ théo	ΔQ exp	ΔQ Le Claire (F.A.)
	Ag	1.434	1.17	1.36	-1.41	0.13	-0.18	-1.8 [17]	4.3 [17]
Al	Cd	1.479	-0.79	-0.69	-0.71	-0.77	-0.63	-0.5 [102]	
	In	1.519	0.59	0.59	0	0.15	0.44	-0.9 [103]	
RT=	Sn	1.522	-0.16	-0.94	0.71	0.14	-0.37	-1.7 [104]	
1.644	Sb	1.545	0.31	-1.47	1.41	-0.02	0	-1.2 [105]	-2.48 [18]
	Cu	1.312	0.07	-0.73	-1.41	-0.14	-2.0	-1.3 [17]	4.3 [17]
						-0.86	-1.28	1.0 [18]	9.58 [18]
	Zn	1.39	-0.79	-0.77	-0.71	-0.42	-1.06	-1.3 [18]	4.69 [18]
	Au	1.436	2.34	2.82	-1.41	0.19	1.22	-1.3 [17]	4.3 [17]
	Mg	1.511	-2.16	-2.08	-0.71				

Dans le modèle de Le Claire, même en utilisant le potentiel (F.A.), on doit s'attendre à des valeurs absolues de ΔQ relativement grandes, en raison de la valence z_o = 3. Or expérimentalement, et compte-tenu de l'incertitude sur les résultats, les énergies d'activation d'hétérodiffusion tournent toutes autour de 29 kcal/mole.

A la distance (δ_c^o), qui dans Al est les 9/10 de 2 R_o, le champ $\epsilon(\delta_c^o)$ est positif avec (H) et le serait également avec (F.A.). Puisque le potentiel présente des oscillations, et que la distance des proches voisins se situent vers un minimum du potentiel, il est possible que ce champ $\epsilon(\delta_c^o)$ soit en fait négatif.

Dans ce cas, les résultats pour ΔH_2 seraient sans doute meilleurs que ceux de $\Delta H_{élast}$.

En conclusion sur 55 cas examinés, 45 satisfont au critère 0,06% Q_o ce qui nous l'avons signalé est souvent en deçà de la marge d'erreurs expérimentales, et dans 47 cas le signe ΔQ est prédit.

La dépendance de ΔH_2 avec Z n'apparaît plus aussi clairement que dans la théorie de Le Claire, puisque la compressibilité et surtout le rayon atomique sont eux-mêmes fonction de la valence.

L'idéal serait de posséder un modèle purement électronique qui puisse expliciter ces deux paramètres, pour un atome étranger en position stable et en position de col dans une matrice.

Dans l'immédiat, le modèle pourrait sans doute être amélioré, en calculant la constante élastique propre à la barrière du col traversée, en fonction du C_{ij}, du tenseur des constantes élastiques, comme le fait LAZARUS [12] ou FLYNN [69] pour les matrices c.f.c. Dans les métaux h.c. cela devrait permettre d'évaluer l'anisotropie des énergies de migration.

CONCLUSION

Nous conclurons cette étude, en rappelant les résultats principaux, et la contribution qu'elle apporte dans la compréhension des phénomènes d'hétérodiffusion en dilution infinie dans le magnésium, et par extension dans quelques autres métaux mono, bi et trivalents.

Sur le plan des résultats expérimentaux, les valeurs des constantes d'autodiffusion de Mg sont trouvées en bon accord avec celles de Shewmon. Celles d'hétérodiffusion des éléments de la cinquième période, soit Ag, Cd, In, Sn et Sb sont assez voisines entre elles et donc compatibles avec un même mécanisme de diffusion (lacunaire). Plus précisément, on a pu mettre en évidence une augmentation des énergies $Q_{//}$ avec la valence de l'élément ; mais contrairement au cas des métaux nobles, les quantités $\Delta Q_{//} = Q_{//} - Q_{//,o}$, restent faibles (-1.4 kcal/m pour Ag, + 0.4 kcal/m pour Cd, 1.05 kcal/m pour In, 2.06 kcal/m pour Sn, Sb marquant une discontinuité avec -0.4 kcal/m).

Enfin, les mesures de diffusion de Cd dans Mg, sous pression hydrostatique d'argon, donnent un volume d'activation d'hétérodiffusion de 1.04 volume atomique. Des considérations théoriques simples, montrent que ce volume serait voisin de celui de l'autodiffusion, et que la relaxation des atomes autour de la lacune serait peu importante à comparer de la situation observée dans Zn et Cd.

Sur le plan théorique, nous avons montré que l'anisotropie des fréquences de saut de la lacune ω_{Bo}/ω_{Ao}, était en relation directe avec l'anisotropie géométrique du réseau hexagonal. Pour cela, nous avons utilisé une forme d'interaction de paire déduite de la méthode des pseudo-potentiels. Les énergies de migration pour le saut basal et non basal furent calculées en ne tenant pas compte de la relaxation des atomes autour de la position de col. De même l'énergie de formation de la lacune est grossièrement estimée, mais il est à noter que la somme des énergies de migration et de formation redonnent les énergies d'activation $Q_{//,o}$ et $Q_{\perp,o}$ de l'autodiffusion.

Pour expliquer les résultats d'hétérodiffusion, nous avons appliqué le modèle de Le Claire. Les potentiels de perturbation au premier ordre, celui de Thomas Fermi, de Hartree ou la forme asymptotique de ce dernier ne présentant pas les conditions requises à la distance $\frac{11}{16}\lambda$, pour que l'on puisse espérer trouver le signe ΔQ et le sens des anisotropies de diffusion, il fut fait appel à un potentiel déduit de la méthode des déphasages. On a supposé que seuls les déphasages

des ondes partielles "s" et "p" étaient appréciables, ceux-ci furent alors ajustés sur Z et $\Delta\rho_I$, la valence relative et l'excès de résistivité de l'impureté considérée. Le signe des ΔQ des différents éléments étudiés est ainsi expliqué, y compris celui de Sb, mais les valeurs prises par le potentiel sont trop grandes pour que l'on puisse parler d'accord quantitatif.

Devant cet échec relatif de la théorie de Le Claire, imputable en partie à la mauvaise connaissance du potentiel créé par l'impureté, mais aussi au modèle simple des deux 1/2 lacunes, prises comme des charges ponctuelles, nous avons procédé à une autre description de la configuration du col. Celui-ci est assimilé à une cavité sphérique et l'atome diffusant à une sphère dont les rayons sont définis par la position stable. L'énergie de migration est la somme de l'énergie élastique pour forcer l'atome dans la cavité (modèle d'Eshelby et Friedel) et d'une énergie électrostatique pour déplacer les 4 atomes constituant la fenêtre du col dans le potentiel de l'impureté (modèle de Deplanté). Le résultat est probant puisque le signe de ΔQ est prévu dans la quasi totalité des cas, et que l'accord quantitatif est satisfaisant quand on applique ce calcul à l'hétérodiffusion dans les métaux suivants : Ag, Cu, Au, Ni, Be, Zn, Cd, Mg et Al.

Tableau I : Distances intervenant dans le calcul de $\Delta Q_{//}$ et dans celui des facteurs de corrélation pour le magnésium.

Pour calculer	r_1 en Å	r_2 en Å	Pour calculer	r_1 en Å	r_2 en Å
ΔH_A^f	r = 3.196		$< \Delta H_c'^m >$	4.975	3.253
ΔH_B^f	r = 3.209			6.081	2.942
ΔH_A^m	$r_1 = r_2$	2.197		6.695	2.719
ΔH_B^m	$r_1 = r_2$	2.206		5.709	3.054
$\Delta H_a'^m$	3.548	3.533	$< \Delta H_c^m >$	6.087	2.955
$\Delta H_b'^m$	3.538	3.538		7.021	2.607
ΔH_a^m	3.533	3.548		6.078	2.954
ΔH_b^m	3.549	3.549		4.971	3.265

Tableau III : Analyse semi-quantitative en ppm, du Mg monocristallin.

Al	Ag	B	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Ni	Pb	Si	Sn	Zn
< 30	< 3	< 0.5	< 20	2	< 1	10	< 10	≲ 50	< 0.5	30	< 10	< 5	< 40	< 5	< 30

Tableau IV : Caractéristiques des radiotraceurs utilisés.

Radioindicateurs	Période	Pics du rayonnement γ (ou X) sélectionnés à l'analyseur 400 canaux
Ag^{110m}	270 j	0.66 - 0.88 MeV
Cd^{109}	1,3 an	22 keV
In^{114m}	50 j	0.19 MeV
Sn^{113}	119 j	24 keV
Sb^{124}	60,9 j	0.6 MeV
Sb^{125}	2,7 an	0.43 - 0.6 MeV
Mg^{28}	21,3 h	0.95 - 1.35 MeV
Al^{28}	2,3'	1.78 MeV

Tableau VI : Résultats de l'autodiffusion du magnésium.

N° de l'essai	Technique de comptage*	Orientation	T°C	$1/_T\,°k^{-1} \times 10^3$	$D_{//}$ ou $D_\perp$ cm^2/s	$D_{//}/D_\perp$
1	A	//	632	1,105	$1,66 \cdot 10^{-8}$	1,1
		⊥			$1,83 \cdot 10^{-8}$	
2	A	//	598	1,148	$7,26 \cdot 10^{-9}$	1,09
		⊥			$7,91 \cdot 10^{-9}$	
	R	⊥			$7,93 \cdot 10^{-9}$	
3	A	//	567	1,191	$3,74 \cdot 10^{-9}$	
	R	//			$3,65 \cdot 10^{-9}$	
4	A	//	563	1,196	$3,43 \cdot 10^{-9}$	1,08
		⊥			$3,71 \cdot 10^{-9}$	
	R	//			$3,22 \cdot 10^{-9}$	1,2
		⊥			$3,87 \cdot 10^{-9}$	
5	A	//	633	1,103	$1,79 \cdot 10^{-8}$	1,15
		⊥			$2,07 \cdot 10^{-8}$	
	R	//			$1,64 \cdot 10^{-8}$	1,12
		⊥			$1,83 \cdot 10^{-8}$	
6	A	//	538	1,233	$1,88 \cdot 10^{-9}$	1,21
		⊥			$2,28 \cdot 10^{-9}$	
	R	//			$1,75 \cdot 10^{-9}$	1,31
		⊥			$2,31 \cdot 10^{-9}$	
7	A	//	517	1,265	$9 \cdot 10^{-10}$	1,16
		⊥			$11,0 \cdot 10^{-10}$	
	R	//			$9,83 \cdot 10^{-10}$	1,13
		⊥			$11,1 \cdot 10^{-10}$	
8	A	//	502	1,29	$8,14 \cdot 10^{-10}$	1,11
		⊥			$9,02 \cdot 10^{-10}$	
	R	//			$8,19 \cdot 10^{-10}$	1,09
		⊥			$8,90 \cdot 10^{-10}$	
9	A	//	533	1,21	$2,99 \cdot 10^{-9}$	1,1
		⊥			$3,30 \cdot 10^{-9}$	
	R	//			$2,94 \cdot 10^{-9}$	1,14
		⊥			$3,36 \cdot 10^{-9}$	
10	A	//	586	1,165	$5,40 \cdot 10^{-9}$	1,14
		⊥			$6,16 \cdot 10^{-9}$	

*A désigne le comptage des abrasions

R désigne le comptage de l'activité résiduelle

Tableau VII : Hétérodiffusion de Ag^{110m} dans le magnésium

Essai	Orientation	T °C	$1/T$ $°K^{-1} \times 10^3$	$D_{//}$ ou $D_{\perp}$ cm^2/s	$D_{//}/D_{\perp}$
1	//	638,9	1,0966	$8,58.10^{-8}$	1,555
	⊥			$5,52.10^{-8}$	
2	//	585,7	1,1645	$2,65.10^{-8}$	1,608
	⊥			$1,65.10^{-8}$	
3	//	554,0	1,2092	$1,25.10^{-8}$	1,752
	⊥			$0,71.10^{-8}$	
4	//	522,7	1,2567	$5,90.10^{-9}$	1,976
	⊥			$2,98.10^{-9}$	
5	//	608,2	1,1347	$4,79.10^{-8}$	1,668
	⊥			$2,87.10^{-8}$	
6	//	503,5	1,288	$4,03.10^{-9}$	2,166
	⊥			$1,86.10^{-9}$	
7	//	479,0	1,330	$2,06.10^{-9}$	2,370
	⊥			$8,68.10^{-10}$	

Tableau IX : Hétérodiffusion de In^{114} dans le magnésium

Essai	Orientation	T °C	$1/T$ $°K^{-1} \times 10^3$	$D_{//}$ ou $D_{\perp}$ cm^2/s	$D_{\perp}/D_{//}$
1	//	633,3	1,1034	$9,63.10^{-9}$	1,225
	⊥			$11,81.10^{-9}$	
2	//	533,5	1,240	$8,38.10^{-10}$	1,294
	⊥			$10,84.10^{-10}$	
3	//	533,9	1,2093	$1,28.10^{-9}$	1,227
	⊥			$1,57.10^{-9}$	
4	//	582,9	1,168	$2,81.10^{-9}$	1,249
	⊥			$3,52.10^{-9}$	
5	//	604,4	1,1397	$4,70.10^{-9}$	1,248
	⊥			$5,87.10^{-9}$	
6	//	474,5	1,3324	$1,68.10^{-10}$	
7	//	502,7	1,289	$3,92.10^{-10}$	1,232
	⊥			$4,83.10^{-10}$	

Tableau VIII : Hétérodiffusion du Cd^{109} dans le magnésium.

Essai	Orientation	T °C	$1/T$ $°K^{-1} \times 10^3$	$D_{//}$ ou $D_{\perp}$ cm^2/s	$D_{\perp}/D_{//}$
1	//	592,3	1,1556	$4,04.10^{-9}$	1,123
	⊥			$4,54.10^{-9}$	
2	//	502,7	1,289	$4,23.10^{-10}$	1,275
	⊥			$5,4 .10^{-10}$	
3	//	535,7	1,2364	$1,07.10^{-9}$	1,173
	⊥			$1,26.10^{-9}$	
4	//	625,5	1,113	$8.05.10^{-9}$	1,06
	⊥			$8,50.10^{-9}$	
5	//	460,0	1,3643	$1,14.10^{-10}$	1,325
	⊥			$1,50.10^{-10}$	
6 Microsonde	//	499,2	1,295	$4,16.10^{-10}$	1,085
	⊥			$4,57.10^{-10}$	
7	⊥	535,5	1,238	$1,15.10^{-9}$	
	Polycristal à 1 ppm			$1,14.10^{-9}$	
8	⊥	582,5	1,169	$3,36.10^{-9}$	
	Polycristal à 1 ppm			$3,46.10^{-9}$	

Tableau X : Hétérodiffusion de Sn^{113} dans le magnésium

Essai	Orientation	T °C	$1/T$ $°K^{-1} \times 10^3$	$D_{//}$ ou $D_{\perp}$ cm^2/s	$D_{\perp}/D_{//}$
1	//	629,3	1,1082	$8,04.10^{-9}$	1
	⊥			$8,04.10^{-9}$	
2	//	585,2	1,166	$2,63.10^{-9}$	1,13
	⊥			$2,99.10^{-9}$	
3	//	505,7	1,282	$3,21.10^{-10}$	
4	//	475,0	1,337	$1,26.10^{-10}$	

Tableau XI : Hétérodiffusion de Sb^{124} dans le magnésium

Essai	Orientation	T °C	1/T $°K^{-1} \times 10^3$	$D_{//}$ ou $D_{\perp}$ cm^2/s	$D_{\perp}/D_{//}$
1	//	591,9	1,1562	$1,22.10^{-8}$	1,167
	⊥			$1,43.10^{-8}$	
2	//	548,3	1,2176	$4,63.10^{-9}$	1,088
	⊥			$5,04.10^{-9}$	
3	//	510,8	1,2757	$1,70.10^{-9}$	1,093
	⊥			$1,85.10^{-9}$	
4	⊥	622,8	1,116	$2,75.10^{-8}$	
5	//	530,8	1,244	$2,81.10^{-9}$	1,097
	⊥			$3,08.10^{-9}$	
6	//	572,4	1,183	$7,48.10^{-9}$	
7	//	508,4	1,280	$1,65.10^{-9}$	1,11
	⊥			$1,82.10^{-9}$	
8 (Sb^{125})	//	610,5	1,132	$1,97.10^{-8}$	1,015
	⊥			$2,00.10^{-8}$	
(Sb^{125})	//	560,7	1,200	$5,44.10^{-9}$	

Tableau XII

	$Q_{//}$ en K cal/mole	$Q_{\perp}$ en K cal/mole	$A_{//}$ cm^2/s	$A_{\perp}$ cm^2/s
Ag^{110m}	31,8 ± 0,67	35,4 ± 0,35	3,62	17,9
Cd^{109}	33,6 ± 0,4	31,7 ± 0,4	1,29	0,46
In^{114m}	34,25± 0,7	34,0 ± 1,0	1,75	1,88
Sn^{113}	35,8 ± 0,8		4,27	
Sb^{124}	32,8 ± 0,8	33,0 ± 0,4	2,57	3,27
Mg^{28}	33,2 ± 0,9	33,0 ± 1,3	1,78	1,75

Tableau XIII : Hétérodiffusion de Cd sous pression

Essai	Orientation	Pression en kbars	$D \times 10^{10}$ en cm^2/s ramené à 498°C	$D_\perp/D_{//}$
1	//	0	4,9	1,2
	⊥		5,9	
2	//	6,1	1,49	1,085
	⊥		1,62	
3	//	4,05	2,1	1,075
	⊥		2,27	
4	//	5,0	1,93	1,056
	⊥		2,04	
5	//	8,1	0,82	1,025
	⊥		0,84	
6	//	7,05	0,91	1,15
	⊥		1,05	
7	//	1,0	4,0	1,17
	⊥		4,7	
8	//	3,0	2,56	1,13
	⊥		2,86	

Tableau XVI

Résultats de la théorie de Le Claire avec des potentiels de perturbation au 1er ordre

	Potentiel	ΔH_A^f	ΔH_A^m	C_A	f Az	f Ax	f Bx	$\Delta Q_{//}$ théo	$\Delta Q_{//}$ exp
Ag (Z=-1)	T.F.	0.685	5.41	0.161	0.971	0.971	0.966	5,93	-1.4
	H.	0.168	5.81	0.15	0.974	0.975	0.971	5.83	-1.4
	F.A.	-0.62	3.0	0.255	0.915	0.916	0.905	2.13	-1.4
In (Z=+1)	T.F.	-0.487	-3.85	-2.33	0.409	0.42	0.389	-1.9	1.05
	H.	-0.168	-5.81	-4.55	0.177	0.183	0.161	-1.43	1.05
	F.A.	0.62	-3.0	-1.58	0.47	0.484	0.443	-0.8	1.05
Sn (Z=+2)	T.F.	-0.85	-6.7	-6.0	0.119	0.125	0.114	-1.5	2.6
	H.	-0.33	-11.6	-10.0	0.07	0.071	0.066	-1.92	2.6
	F.A.	1.24	-6.01	-5.22	0.133	0.14	0.119	0.44	2.6
Sb (Z=+3)	T.F.	-1.14	-9.0	-7.64	0.168	0.176	0.166	-2.49	-0.4
	H.	-0.5	-17.5	-14.4	0.09	0.09	0.093	-3.5	-0.4
	F.A.	1.86	-9.01	-7.46	0.172	0.181	0.155	0.3	-0.4

(*) Toutes les énergies sont exprimées en k cal/mole.

Tableau XX : Résultats de la théorie de Le Claire avec le potentiel (F.A.D.).

	ΔH_A^f	ΔH_A^m	C_A	f_{Az}	f_{Ax}	f_{Bx}	ν/ν_o	ΔQ théo	ΔQ exp
Ag	1.14	- 5.97	- 4.1	0.181	0.185	0.159	0.773	- 0.8	- 1.4
Cd	- 1.31	6.05	0,04	0,993	0.994	0.993	0.593	4.7	0.4
In	- 2.98	11.55	0	0,9995	0.9994	0.9993	0.783	8.56	1.05
Sn	- 4.54	15.18	0	0.9998	0.9998	0.9997	1.914	10.64	2.6
Sb	- 1.39	1.48	0.27	0.847	0.846	0.793	1.600	- 0.18	- 0.4
Al	- 2.6	9.78	0	0.998	0.998	0.998	1.011	7.18	+ ε (*)

(*) Etude faite à la microsonde sur polycristaux de Mg. Les coefficients de diffusion sont environ deux fois plus faibles que ceux d'autodiffusion [74].

Tableau XVII

Correction de Blatt dans Mg - Calcul de la charge perturbatrice effective Z^*.

	$\frac{da}{adx}$ [73]	$\frac{dc}{cdx}$ [73]	$\frac{\delta \Omega t}{\Omega}$	q	Z* = Z + q
Ag/Mg	- 0.19	- 0.2	- 0.34	0.68	- 0.32
Cd/Mg	- 0.081	- 0.065	- 0.134	0.27	+ 0.27
In/Mg	- 0.056	- 0.015	- 0.075	0.15	1.15
Sn/Mg	- 0.025	0.027	- 0.0135	0.027	2.03
Al/Mg	- 0.125	- 0.1	- 0.206	0.41	1.41
Tl/Mg	- 0.022	0	- 0.026	0.05	1.05
Pb/Mg	- 0.025	0.092	0.084	- 0.17	1.83

Tableau XIX

Paramètres du potentiel oscillant (F.A.D.) pour divers éléments.

	Z*	$\Delta\rho_\mu$ Ωcm	η_1°	η_o°	α_F	ϕ_F rad
Ag/Mg	- 0.32	62 [75]	- 14	13,25	- 0.95	2.94
Cd/Mg	0.27	62 [75]	13,1	- 15,1	0,9	3.24
In/Mg	1.15	200 [76]	35,5	- 3	1.78	3.74
Al/Mg	1.41	200 [76]	39,25	8,75	1,5	3,88
Tl/Mg	1.05	320 [76]	41	- 28,5		
Sn/Mg	2.03	520 [76,75]	70	- 27	2.8	4.2
Pb/Mg	1.83	520 [76]	69,5	- 61		
Sb/Mg	3.0		110(*)	- 60	1.95	- 1.3

(*) Obtenu par extrapolation sur la figure III.6.

Tableau XXII : Energies de migration pour l'autodiffusion

Eléments	R_o en Å [80]	ρ_c^o	Q_o exp.	E_o exp	$H_o = Q_o - E_o$	α_c
Cu	1.28	1.196	2.03 [81]	1.17 [87]	0.86	1.354
Ag	1.44	1.355	1.9 [82]	1.1 [88]	0.8	1.37
Au	1.44	1.385	1.84 [83]	1.02 [89]	0.82	1.33
Al	1.43	1.33	1.31 [84]	0.76 [90]	0.55	1.136
Pt	1.39	1.32	2.89 [85]	1.4 [91]	1.49	1.32
Ni	1.25	1.154	2.9 [86]		1.4 [92]	1.625
Mg	1.60	1.456	1.44(//)	0.89 [55]	0.55	1.39
Zn	1.37	1.243	0.95(//) [28]	0.31 [93]	0.64	1.243
Cd	1.52	1.388	0.81(//) [16]	0.36 [94]	0.45	0.878

Tableau XXIII : Effet de taille en position stable.

	Z	$(\frac{d R}{R})_{exp}$	$\frac{d R}{R} = \frac{\rho_s - \rho_o}{R_o}$
Ag/Mg	- 1	- 0.115	- 0.081
Cd/Mg	0	- 0.045	- 0.031
In/Mg	1	- 0.025	- 0.028
Sn/Mg	2	0	0
Zn/Mg	0	- 0.084	- 0.095
Cd/Ag	1	0.034	0.035
Zn/Ag		- 0.029	- 0.024
Mg/Al	- 1	0.035	0.049
Zn/Al		- 0.013	- 0.028
Cu/Al	- 2	- 0.1	- 0.085
Ag/Al		0.008	0.003

Tableau XXIV : Hétérodiffusion dans les métaux nobles et le nickel.

Solvant	Soluté	ρ_s	ΔH_{elast}	ΔH_2	ΔE	C	$\Delta Q_{théo}$	ΔQ_{exp}	$\Delta Q_{Le\ Claire}$
	Ag	1.38	0.57	0.57	0	0.18	0.39	- 1.8	-1.7 [14]
	Au	1.396	3.58	3.58	0	0.15	3.43	+ 1.4	+1.2 "
Cu	Zn	1.335	- 3.44	- 3.42	-1.66	-1.06	- 4.02	- 3.96	-3.75 [13]
RT=2kcal/m	Cd	1.400	- 4.5	- 4.73	-1.66	-2.58	- 3.81	- 3.86	-2.55 "
	Sb	1.481	- 2.91	- 5.02	-6.64	-1.64	-10.02	- 7.56	-6.32 "
	Cu	1.32	- 1.36	- 1.36	0	-1.22	- 0.14	1.6	2.95 [14]
	Au	1.44	1.52	1.52	0	0.36	1.16	3.8	4.7 "
	Cd	1.492	- 2.91	- 2.86	-1.38	-1.17	- 3.07	- 2.57	-2.45 [13]
Ag	In	1.534	- 1.1	- 1.21	-2.76	0.15	- 4.12	- 3.64	-3.4 "
RT=2kcal/m	Sn	1.543	- 2.1	- 2.31	-4.14	-0.45	- 6.00	- 4.97	-4.65 "
	Sb	1.57	- 1.49	- 2.04	-4.76	-0.29	- 6.51	- 5.95	-5.7 "
	Zn	1.405	- 2.74	- 2.43	-1.38	-1.32	- 2.49	- 2.57	-2.24 "
	Pb	1.597	- 6.06	- 6.31	-4.14	-1.98	- 8.47	- 6.17	-4.84 "
	Ag	1.44	- 2.09	- 2.09	0	-0.63	- 1.46	- 1.5	-3.0 [14]
Au	Cu	1.318	- 3.39	- 3.39	0	-2.00	- 1.39	- 1.0 [96]	
RT=2kcal/m	Sb	1.574	- 3.2	- 3.69	-4.76	-0.31	- 8.14	-10.6 [97]	
	Cu	1.269	- 1.48	- 1.48	-0.51	-0.06	- 1.93	- 6.4	-2.03 [95]
	Au	1.375	3.9	3.81	-0.51	0.26	3.04	- 3.1	-1.57
	Mg	1.36	-16.2	-16.2	-1.78	-7.36	-10.62	-12.1	-5.21
	Al	1.339	- 6.94	- 7.05	-3.04	-2.81	- 7.3	- 4.1	-4.54
Ni	Co	1.257	0.58	0.58	-0.13	0.05	0.4	- 3.2	-5.63
	Fe	1.257	- 0.28	- 0.25	-0.38	-0.07	- 0.56	- 4.5	-1.45
	Mn	1.327	- 0.79	- 0.83	-0.38	-0.94	- 0.27	- 1.0	-0.45
RT=2.93	Cr	1.276	0.14	0.16	-5.59	0.02	- 5.46	- 3.0	-6.81
kcal/m	V	1.323	0.76	0.53	-3.81	0.11	- 3.4	- 1.6	-6.4
	Ti	1.369	- 1.27	- 1.71	-4.33	-0.05	- 6.0	- 6.7	-6.72
	Mo	1.369	9.2	8.18	-5.59	0.26	2.3	0.8	-4.63
	W	1.382	11.1	9.65	-6.86	0.12	2.65	3.4	-5.93

Tableau XXV : Hétérodiffusion dans les hexagonaux bivalents.

Solvant	Soluté	ρ_s	ΔH_{elast}	ΔH_2	ΔE	C_A	$\Delta Q_{théo}$	$\Delta Q_{//exp}$	$\Delta Q_{Le\ Claire}$
	Ag	1.471	1.76	1.6	0.11	0.35	1.35	- 1.4	5.93
	Cd	1.55	0.85	0.85	0	0.08	0.77	0.4	
Mg	In	1.555	1.52	1.85	- 0.11	0.14	1.6	1.05	-1.9
	Sn	1.607	1.53	1.31	- 0.22	0.4	0.7	2.6	-1.5
RT= 1.644	Sb	1.635	1.97	1.0	- 0.33	0.19	0.48	- 0.4	-2.49
	Na	1.652	- 6.53	-6.69	0.11				
$C_{Ao} \simeq 0$	Al	1.49	1.05	2.14	- 0.11				
	Zn	1.447	0.27	0.27	0				
	Bi	1.76	1.54	-1.25	- 0.22				
	Ag	1.405	3.0	3.16	0.12	0.12	2.9	4.1 [98]	8.48 [15]
	Cd	1.44	- 0.47	-0.47	0	0.1	- 0.64	- 1.4 [99]	
Zn	In	1.488	1.48	0.25	- 0.12	0.07	- 0.2	- 2.8 [98]	-2.61
RT=1.1	Sn	1.498	0.3	-1.89	- 0.25	-0.75	- 1.65	- 2.5 [100]	
C_{Ao} =	Cu	1.301	2.08	1.87	0.12	(*)		7.6 [101]	
-0.265	Au	1.414	4.96	5.5	0.12	0.07	5.29	7.8 [99]	8.48
	Ag	1.234	2.5	2.31	1.95	0.28	4.18	2.7	
Be	Cu	1.183	5.45	5.43	1.95	0.1	7.48	10.1	
RT=2	Au	1.269	10.8	12.4	1.95	0	14.55	10.8	
C_{Ao}=0.2	Zn	1.193	- 4.94	-4.94	0			[21p.1155]	
Cd	Ag	1.455	0.8	0.6	- 0.09	(*)	0.51	6.03	6.01 [16]
RT=1	Au	1.451	1.34	1.28	- 0.09	(*)	1.20	6.86	6.01
C_{Ao}=	Zn	1.431	- 0.64	-0.64	0	-0.51	- 0.49	- 0.57	
-0.154	In	1.561	0.48	0.05	0.09	0.14	- 0.15	- 1.16	-1.6

(*) Pas de solution réelle à l'équation implicite en C.

BIBLIOGRAPHIE

[1] A. SEEGER and H. MEHRER, in A. Seeger, D. Schumacher, W. Schilling and J. Diehl "Vacancies and Interstitials in Metals", North-Holland Pub-Co, Amsterdam, p. 1 (1970).

[2] C.P. FLYNN, "Point defects and diffusion", Clarendon Press Oxford p. 345 (1972).

[3] R.O. SIMMONS and R.W. BALLUFFI, Phys. Rev., 125, 862 (1962).

[4] J.L. BOCQUET, Thèse Orsay (1973), à paraître.

[5] F.G. FUMI, Phil. Mag., 46, 1007 (1955).

[6] M.J. STOTT, S. BARANOVSKY and N.H. MARCH, Proc. Roy. Soc. London, A 316, 201 (1970)

[7] R. CHANG and L.M. FALICOV, J.P.C.S., 32, 465 (1971).

[8] R.A. JOHNSON, Phys. Rev., 134, A 1329 (1964).

[9] I.M. TORRENS and M. GERL, Phys. Rev., 187, 3, 912 (1969).

[10] C. ZENER, "Imperfections in nearly perfect crystals" Ed par Shockley, Hollomon, Maurer, Seitz, J. Wiley (New York) p. 289 (1952).

[11] R.A. SWALIN, Acta Met., 5, 443 (1957).

[12] D. LAZARUS, Phys. Rev., 93, 973 (1954).

[13] A.D. LE CLAIRE,
Phil. Mag., 7, 141 (1962).

[14] A.D. LE CLAIRE,
Phil. Mag., 10, 641 (1964).

[15] P.B. GHATE,
Phys. Rev., 133, A 1167 (1964).

[16] C.W. MAO,
Phys. Rev., B 5, 12, 4693 (1972).

[17] M. BEYELER, F. MAURICE et R. SEGUIN,
Mem. Scient. Revue Met. LXVII (1970).

[18] N.L. PETERSON and S.J. ROTHMAN,
Phys. Rev., B1, 8, 3264 (1970).

[19] K. LAL,
Rapport CEA, R 3136 (1967).

[20] G. SHEWMON,
Trans, AIME, 206, 918 (1956).

[21] Y. ADDA et J. PHILIBERT,
"La diffusion dans les solides", Presses Universitaires de France, Tome I(1966)

[22] A.D. LE CLAIRE,
"Diffusion in Body Centered Cubic Metals", Am. Soc. Metals, Metals Park, Ohio, p. 3 (1965).

[23] M. GERL,
CEA - BiB - 120 (1968).

[24] J.R. MANNING,
"Diffusion Kinetics Atoms in Crystals", p. 45, D. Van Nostrand Company, Inc. (1968).

[25] J.G. MULLEN,
Phys. Rev., 124, 1723 (1961).

[26] S.A. RICE,
Phys. Rev., 112, 804 (1958).

[27] J.M. DUPOUY, J. MATHIE, Y. ADDA,
Mem. Scient. Rev. Met. LXIII, n° 5 (1966).

[28] G.A. SHIRN, E.S. WAJDA and H.B. HUNTINGTON,
Acta Met., 1, 513 (1953).

[29] N.L. PETERSON and S.J. ROTHMAN,
Phys. Rev., 163, 3, 645 (1967).

[30] H.B. HUNTINGTON and P.B. GHATE,
Phys. Rev. Letters, 8, 421 (1962).

[31] J.R. MANNING,
Phys. Rev., 128, 2169 (1962).

[32] HARRISON,
"Theory of pseudopotentials in metals" Benjamin, New York (1966).

[33] H.B. HUNTINGTON,
Phys. Rev., 61, 325 (1942).

[34] K. UMEDA and KOVAYASHI,
J.P. Soc. Japan, 13, 148 (1958).

[35] L.C.R. ALFRED and N.H. MARCH,
Phys. Rev., 103, 877 (1956).

[36] J.S. LANGER and S.H. VOSKO,
J.P.C.S., 12, 196 (1960).

[37] N.F. MOTT and H.S.W. MASSEY,
"The Theory of atomic Collisions", Oxford Press (1965).

[38] C.M. HURD and E.M. GORDON,
J.P.C.S., 29, 2205 (1968).

[39] P. LEONARD,
Journal de Physique, 28, 328 (1967).

[40] J. FRIEDEL,
Advances in Physics III, 446 (1954).

[41] J.M. BRETTEL and A.J. HEEGER,
Phys. Rev., 153, 319 (1967).

[42] M. MINIER,
Thèse Grenoble (1968).

[43] G.M. HOOD,
Phil. Mag., 21, 305 (1970).

[44] M.S. ANAN and A.P. AGARWALA,
Phil. Mag., 297 (1972).

[45] J. COMBRONDE et G. BREBEC,
Acta Met., 19, 1393 (1971).

[46] J. COMBRONDE et G. BREBEC,
Acta Met., 20, 37 (1972).

[47] J. COMBRONDE,
Scripta Met., 6, 801 (1972).

[48] G. EDELIN,
Thèse Nancy (1972).

[49] P. REGNIER,
Thèse Orsay (1969), Rapport CEA R-3868 (1970).

[50] M. BEYELER,
Thèse Orsay (1968), Rapport CEA R-3715 (1969).

[52] M. HANSEN,
"Constitution of Binary Alloys" p. 915, M. Graw, Hill Book Company, Inc. (1958)

[53] A.B. LIDIARD,
Phil. Mag., 5, 1171 (1960).

[54] C. MAIRY, J. HILLAIRET et D. SCHUMACHER,
Acta Met., 15, 1258 (1967).

[55] C.J. BEEVEES,
Acta Met., 11, 1029 (1963).

[56] C. JANOT, D. MALLEJAC et B. GEORGE,
Phys. Rev., B, 2, 8, 3088 (1970).

[57] F.R. BONNANO et C.T. TOMIZUKA,
Phys. Rev., 137, A 1264 (1965).

[58] J. FRIEDEL,
"Dislocations", London Pergamon Press, (1964).

[59] M. BEYELER et D. LAZARUS,
Naturforsch, 26a, 291 (1971).

[60] H.M. GILDER et L.C. CHHABILDAS,
Phys. Rev. Letters, 26 A, 1027 (1971).

[61] B.J. BUESCHER et H.M. GILDER,
J. Appl. Phys., 43, 1, 211 (1972).

[62] R.D. ENDARGT et R.G. BARNES,
Phys. Rev., B, 3, 8, 2391 (1971).

[63] J.B. HUDSON et R.D. HOFFMAN,
Trans AIME, 221, 761 (1961).

[64] W.M. SHYU et G.D. GASPARI,
Phys. Rev., 170, 3, 687 (1968).

[65] J. FRIEDEL,
Cours de 3ème Cycle de Physique des Solides d'Orsay, "Dephasages" (1967).

[66] A.R. DUCHARME et H.T. WEAVER,
Phys. Rev., B, 5, 2, 330 (1972).

[67] R.V. SHAW et R. PYNN,
Solid St. Phys., 2, 1071 (1969).

[68] G. SCHOTTKY, A. SEEGER et G. SCHMID,
Phys. Stat. Solidi, 4, 419 (1964).

[69] C.P. FLYNN,
Phys. Rev., 171, 3, 682 (1968).

[70] R.M. EMRICK,
Phys. Rev., 122, 1720 (1961).

[71] B.J. BUESCHER and R.M. EMRICK,
Phys. Rev. Abstracts, 1, 18 (1970).

[72] J.L. DEPLANTE,
Thèse 3ème Cycle Orsay (1963).

[73] W.B. PEARSON,
Handbook of lattice Spacings and Structure of Metals and Alloys (Pergamon Press) (1958).

[74] F. MAURICE,
Communication personnelle.

[75] S.B. DAS and A.N. GERRITSEN,
Phys. Rev., 135, 4, A, 1081 (1964).

[76] E.I. SALKOVITZ, A.I. SCHINDLER and E.W. KAMMER,
Phys. Rev., 105, 3, 887 (1956).

[77] C. JANOT, M. GERL, J. GRILHE et J. CAISSO,
"Prop. élect. des met. et al.", Ecole d'été de Royan de 1971, Masson et Cie Ed. (1973).

[78] J. FRIEDEL,
Phil. Mag., 46, 514 (1955).

[79] J.D. ESHELBY,
Solid State Physics, 7, 79 (1956).

[80] W.M. GOLDSCHMIDT,
Geochemische Verterlungsgesetze der elemente, Oslo, 1923 (1930).

[81] A. KUPER, H. LETAW, L. SLIFKIN, E. SONDER et C.T. TOMIZUKA,
Phys. Rev., 96, 1224 (1954) et 98, 1870 (1955).

[82] C.T. TOMIZUKA et E. S ONDER,
Phys. Rev., 103, 1182 (1956).

[83] H.M. GILDER et D. LAZARUS,
J. Phys. Chem. Solids, 26, 2081 (1965).

[84] T.E. VOLIN et R.W. BALLUFFI,
Phys. Stat. Sol., 25, 163 (1968).

[85] F. CATTANEO, E. GEMAGNOLI et F. GRASSO,
Phil. Mag. 7, 1373 (1962).

[86] N.H. NACHTRIEB et G.S. HANDLER,
J. Chem. Phys., 23, 1569 (1955).

[87] C. BUDIN, F. DENAYROU, A. LUCASSON et P. LUCASSON,
Comptes Rendus, 256, 1518 (1963).

[88] L.J. CUDDY et E.S. MACHLIN,
Phil. Mag., 7, 745 (1962).

[89] F.J. KEDVES et P. DE CHATEL,
Phys. Stat. Sol., 4, 55 (1964).

[90] C. PANSERI et T. FEDERIGHI,
Phil. Mag., 3, 1223 (1958).

[91] F.J. BRADSHAW et S. PEARSON,
Phil. Mag., 1, 812 (1956).

[92] S. SCHERRER, G. LOZES et B. DEVIOT,
Report Julich Conf. E (V c1 I) 167 (1968).

[93] S.D. GERTSRIKEN and B.F. SLYUSAR,
Ukr Zh., 2, 376 (1957) - 4, 137 (1959).

[94] J. HILLAIRET, B. MARTINET and D. SCHUMACHER,
Phys. Stat. Sol., 34, 797 (1969).

[95] J. PELLEG,
Phil. Mag., 20, 167, 1024 (1969).

[96] A. VIGNES et J.P. HAEUSSLER,
Mem. Scient. Rev. Met., Vol. 63, n° 12, 1091 (1966).

[97] TH. HEBENKAMP, CH. HERZIG et TH. HEUMANN,
Intl. Conf. Julich, 1, 69-81 (Sept. 1968).

[98] J.H. ROSOLOWSKI,
Phys. Rev., 124, 1828 (1961).

[99] P.B. GHATE,
Phys. Rev., 131, 174 (1963).

[100] J.S. WARFORD et H.B. HUNTINGTON,
Phys. Rev., B, 1, 4, p. 1867 (1970).

[101] A.P. BATRA et H.B. HUNTINGTON,
Phys. Rev., 145, 2, 547 (1966).

[102] W.B. ALEXANDER et L.M. SLIFKIN,
Phys. Rev. B, Solid State, 1-8, 3274 (1970).

[103] G.M. HOOD et R.J. SCHULTZ,
Phys. Rev., B, 4-8, 2339 (1971).

[104] M.S. ANAN and R.P. AGARWALA,
Phys. Stat. Sol., A, 1, (1) K 41 (1970).

[105] S. BADRINARAYANAN et H.B. MATHUR,
Int. J. Appl. Rad. and Isot., 19, 353 (1968).

[106] F.J. BLATT, Ph
Phys. Rev., 106, 2, 285 (1957).

Manuscrit reçu le 28 septembre 1973

ANNEXE A

CALCUL DES FACTEURS DE CORRELATION PARTIELS POUR L'HETERODIFFUSION DANS LES STRUCTURES h.c.

Nous avons vu au Chapitre I, que le facteur de corrélation partiel relatif à un saut de type α d'un atome marqué, contribuant à la diffusion suivant la direction x, s'écrit (eq. I.8) :

$$f_{\alpha,x} = 1 + 2 \sum_{i=1}^{\infty} \frac{< x_\alpha \, x_{\alpha,i} >}{x_\alpha^2}$$

Dans le cas de la structure h.c., nous nous intéressons à la diffusion suivant l'axe c (Oz) et suivant un axe quelconque du plan de base. Prenons par exemple O_x.
Comme il existe deux types de saut A et B nous aurons :

$$x_B = a \qquad z_B = 0$$
$$x_A = a/2 \qquad z_A = c/2$$

soit :

$$f_{Bx} = 1 + 2 \frac{\sum_{i=1}^{\infty} < x_{B,i} >}{a} = 1 + 2 \frac{S_{Bx}}{a}$$

$$f_{Ax} = 1 + 2 \frac{\sum_{i=1}^{\infty} < x_{A,i} >}{a/2} = 1 + 4 \frac{S_{Ax}}{a}$$

$$f_{Az} = 1 + 2 \frac{\sum_{i=1}^{\infty} < z_{A,i} >}{c/2} = 1 + 4 \frac{S_{Az}}{c}$$

S_{Bx} (S_{Ax}) est la projection sur x, du déplacement moyen du traceur après un saut initial de type B (A).

S_{Az} est la projection sur l'axe c du déplacement moyen du traceur après un saut initial de type A.

Explicitons par exemple S_{Bx}
La probabilité totale de saut de la lacune (Fig. 1) est :

$$D = \omega_B + 2\,\omega_b + 2\,\omega_a + 7\,F < \omega_c >$$

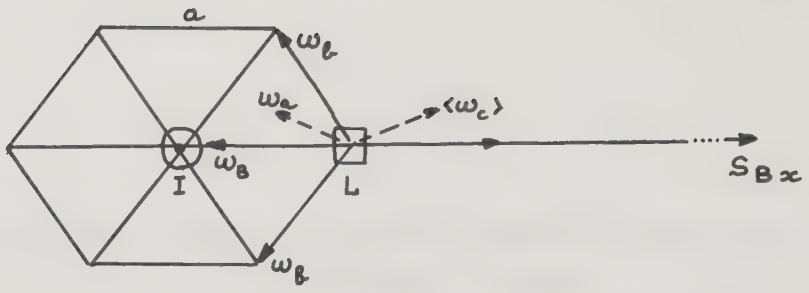


Figure 1 : Configuration de la lacune et de l'impureté après un échange B.

Après un saut de type B du traceur, la lacune a une probabilité :

. $\frac{\omega_B}{D}$ d'effectuer le saut inverse.

La contribution à S_{Bx}, après ce saut est $\frac{\omega_B}{D}$ $(- a - S_{Bx})$

. $\frac{2\,\omega_b}{D}$ de faire un saut non dissociatif de type B.

La configuration est alors la même que celle de départ mais avec une rotation de $\frac{\pi}{3}$ autour de l'axe z. La contribution à S_{Bx} d'un saut ω_B de la lacune est $\frac{\omega_b}{D}$ $S_{Bx} \cos\frac{\pi}{3}$

. $\frac{2\,\omega_a}{D}$ de faire un saut non dissociatif de type A.

Après un saut ω_a, lacune et impureté sont dans une configuration de type A et la contribution à S_{Bx} est $\frac{\omega_a}{D}$ S_{Ax}.

Les sauts 7 $F\langle\omega_c\rangle$ sont purement dissociatifs. Ils ne contribuent pas au parcours S_B de l'impureté.

Nous obtenons :

$$S_{Bx} = \frac{-\omega_B\,(a + S_{Bx}) + 2\,\omega_b\,(1/2\,S_{Bx}) + 2\,\omega_a\,S_{Ax}}{D}$$

Nous démontrerions de même que :

$$S_{Ax} = \frac{-\omega_A\,(a/2 + S_{Ax}) + \omega'_b\,(-S_{Ax}) + 3/2\,\omega'_a\,S_{Bx}}{\omega_A + 2\,\omega'_b + 2\,\omega'_a + 7\,F\langle\omega'_c\rangle}$$

$$S_{Az} = \frac{-(c/2 + S_{Az})\,\omega_A + 2\,\omega'_b\,S_{Az}}{\omega_A + 2\,\omega'_b + 2\,\omega'_a + 7\,F\langle\omega'_c\rangle}$$

ou

$$S_{Az} = -\frac{c}{2}\,\frac{\omega_A}{2\,\omega_A + 2\,\omega'_a + 7\,F\langle\omega'_c\rangle}$$

La résolution du système d'équations linéaires entre S_{Ax} et S_{Bx} nous permet de donner les expressions des facteurs de corrélation (I.16).

ANNEXE B

MODELE DE SWALIN [11]

L'étude de Swalin porte sur la diffusion lacunaire d'impuretés dans un métal à structure c.f.c.

Elle suppose que la position de col peut se traiter comme un état d'équilibre, auquel on peut appliquer les lois de la théorie de l'élasticité. (Nous garderons dans ce paragraphe, les notations utilisées par Swalin, qui sont différentes de certaines employées jusqu'à présent).

1 - Calcul de ΔH_2 $(= H^m)$ et ΔH_o $(= H_o^m)$

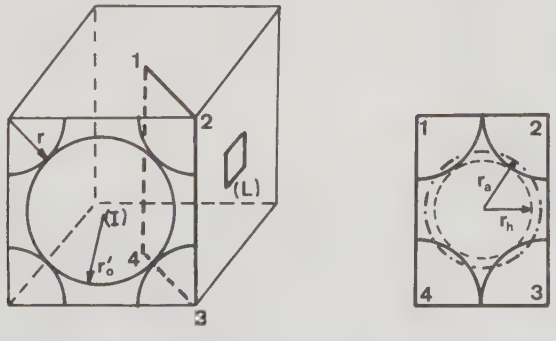
Considérons la configuration de col représentée figure I.4. ΔH_2, l'enthalpie de saut, est l'énergie élastique nécessaire pour dilater le col d'un rayon r_h à un rayon r_a, et comprimer l'atome diffusant d'un rayon r_o' au même rayon r_a.

Energie emmagasinée dans le solvant : $\Delta G_d = K_1 r_h (r_a - r_h)^2 C$

Energie emmagasinée par l'impureté : $\Delta G_c = K_2 \, 6\pi \, r_o' (r_a - r_o')^2 B_S$

C est un module de cisaillement approprié pour le col. Il s'exprime en fonction des constantes élastiques du métal de base $C = C_{44} + \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$.

Le module de rigidité de la sphère B_S est pris égal à 0.87 B pour les monovalents, B étant le module de rigidité du soluté pur.



- Fig. I.4 : Barrière de diffusion dans le réseau c.f.c. -

K_1 et K_2 sont des constantes qui d'après Swalin traduisent l'écart à l'élasticité linéaire, et le fait que la position de col n'est pas exactement de symétrie sphérique.

Le rayon d'équilibre au col r_a est tel qu'il minimise :

$$\Delta G_2 = \Delta G_d + \Delta G_c$$

Comme les constantes élastiques prises à la température ambiante ne diffèrent que de 5% environ de celles à 0°K on a : $\Delta H_2 \simeq \Delta G_2$.

Swalin tient compte de la modification du col au repos r_h, due à la présence de l'ion d'impureté en position stable. Son rayon dans le solvant sera $r'_o \neq r$, rayon de l'atome de solvant.

$$r_h = \frac{\sqrt{3}}{2} (r'_o + r) - r \qquad \text{pour } r'_o > r$$

$$r_h = (\sqrt{3} - 1)\, r \qquad \text{pour } r'_o \leq r$$

Swalin ne fait donc pas relaxer les atomes autour des atomes d'impureté plus petits que ceux du solvant.

Le rayon d'équilibre, r'_o, de l'atome d'impureté pour la position stable, est déterminé suivant les mêmes principes. Pour cela il suffit de connaître r_o, rayon de l'atome de soluté dans la matrice de soluté. Cette fois aucune constante arbitraire n'est introduite, c'est-à-dire que la résolution du problème de l'inclusion sphérique dans un trou sphérique donne $K_1 = 8\pi$ et $K_2 = 1$.

2 - Calcul de Q.

Swalin estime que l'énergie de formation de la lacune près d'un atome de soluté, ΔH_1, est modifiée par un terme égal à une fraction $\frac{1}{Z}$ de l'énergie de dissolution, où Z est le nombre de coordinance. L'énergie de dissolution calculée par le même modèle élastique, conduit à une énergie de liaison lacune-impureté négligeable. De plus, il prend conformément aux observations expérimentales l'énergie de formation de la lacune égale à 0,6 Q_o. Finalement :

$$Q = \Delta H_1 + \Delta H_2 \quad (= H_o^f + H_o^m)$$

$$Q = 0.6\, Q_o + \Delta H_2$$

Les constantes K_1 et K_2 sont ajustées sur l'énergie Q_o de l'autodiffusion et sur l'énergie d'activation Q d'un soluté, choisi d'une façon arbitraire. Ces valeurs sont alors utilisées pour l'étude de l'hétérodiffusion des autres solutés.

Le calcul de ΔH_2, et donc celui de Q, n'est donc pas indépendant des valeurs de Q_o pour l'autodiffusion.

3 - Critiques du calcul de Swalin.

Outre les hypothèses et les choix arbitraires mentionnés, le résultat final ne peut être que très approximatif pour les raisons suivantes :

- Les effets de corrélation sont négligés ($\Delta C = 0$).
- Bien que l'interprétation de la mesure de l'énergie de liaison lacune-impureté soit délicate (trempe), on sait qu'en général elle n'est pas négligeable.
- Le calcul de r_h, relatif à la diffusion d'atomes de soluté plus petits que ceux du solvant n'est pas cohérent avec le modèle de l'inclusion sphérique.

Aussi peut on penser que la validité des résultats obtenus par Swalin, et relatifs à l'hétérodiffusion dans Ni et Ag, tient davantage à l'ajustement de K_1 et K_2 qu'à une analyse convenable de l'énergie d'activation.

ANNEXE C

DISCUSSION SUR LA RESOLUTION DE L'EQUATION IMPLICITE EN C_A.

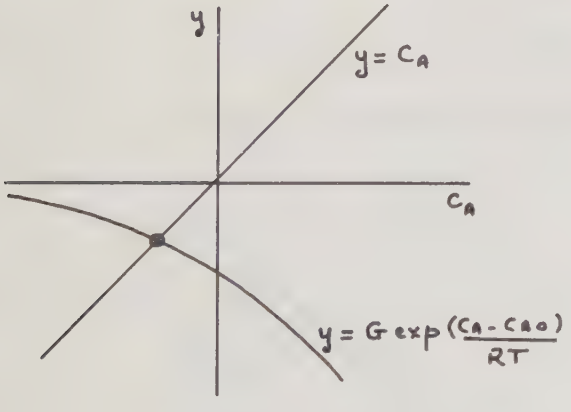
La solution (ou les solutions) de l'équation (I.21) se ramène à trouver les intersections des courbes $y = C_A$ et $y\ G \exp \frac{C_A - C_{Ao}}{R\ T}$.

Nous aurons deux cas de figures suivant le signe de G.

1 - $\underline{G < 0}$

ou encore :

$$(\Delta H_A^m - \Delta H_a'^m) \exp(-\Delta H_a'^m/RT) + \frac{7}{2} F (\Delta H_A^m - \Delta H_c'^m) \exp(-\Delta H_c'^m/RT) < 0$$



Il y a toujours une intersection et une seule.

Les plus courtes distances r intervenant dans les calculs des différents ΔH^m sont celles relatives à ΔH_A^m.

Dans le cas où l'on utilise un potentiel (T.F.) ou (H) nous aurons toujours pour l'ensemble des métaux usuels :

$$\left|\Delta H_A^m\right| > \left|\Delta H_a'^m\right| \qquad \left|\Delta H_A^m\right| > \left|\Delta H_c'^m\right| \qquad (1)$$

(voir par exemple les courbes de potentiel dans Mg (Fig. III.4) et le Tableau I des distances 1/2 lacune-impureté).

Pour le potentiel (F.A.) il faut être plus prudent, et examiner le cas de chaque métal. Pour Mg, les conclusions (1) sont toujours valables.

L'inégalité $G < 0$ est donc vérifiée par $\Delta H_A^m < 0$, c'est-à-dire pour un potentiel $V(r)$ attractif pour les 1/2 lacunes soit encore :

$$V\left(\frac{11}{16}\lambda_A\right) > 0$$

Comme :
$$\Delta Q_{//} = - z_o V\left(\frac{11}{16}\lambda\right) - (C_A - C_{Ao})$$

et que C_{Ao} est négligeable, le terme C_A vient minimiser l'effet du terme $- z_o V\left(\frac{11}{16}\lambda\right)$ dans $\Delta Q_{//}$ et cela d'autant plus que G est < 0, ou que $V\left(\frac{11}{16}\lambda_A\right)$ est grand.

Nous retrouvons bien ces conclusions dans les valeurs calculées par les auteurs [13, 15, 16, 17, 18].

De plus on constate sans en donner une démonstration, que :

$$\left|\Delta C_A\right| < \left|\Delta H_A^f + \Delta H_A^m\right|$$

C'est-à-dire que : $\Delta Q_{//} < 0$.

2 - $\underline{G > 0}$

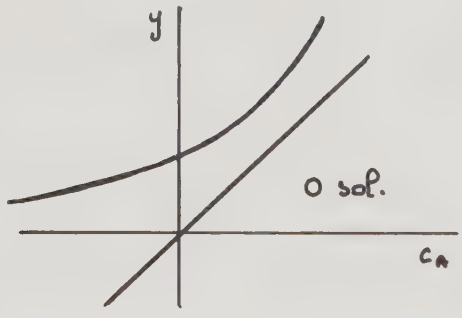
soit :

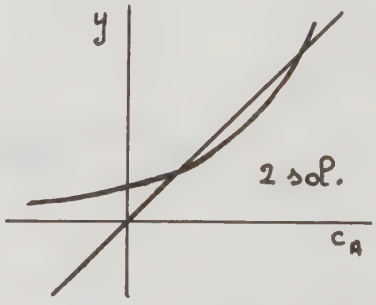
$$(\Delta H_A^m - \Delta H_a'^m) \exp(-\Delta H_a'^m/RT) + \frac{7}{2} F (\Delta H_A^m - \Delta H_c'^m) \exp(-\Delta H_c'^m/RT) > 0$$

D'après les mêmes arguments que précédemment nous aurons :

$$\Delta H_A^m > 0 \quad \text{ou} \quad V\left(\frac{11}{16}\lambda_A\right) < 0$$

Suivant la valeur de G nous aurons 0 ou 2 solutions à l'équation implicite :





La valeur critique G_c de G, est celle pour laquelle $y = C_A$, est tangente à :

$$y = G \exp \frac{C_A - C_{Ao}}{R\,T}$$

Ce qui donne :

$$G_c = \frac{R\,T}{2.71} \exp \frac{C_{Ao}}{R\,T} \text{ et } C_A = R\,T$$

En pratique $C_{Ao} \simeq 0$ et $R\,T < 2{,}6$ kcal/mole pour les métaux, donc $G_c \lesssim 1$ kcal/m.

a - $G > G_c$

Pas de solution au problème ce qui peut signifier :

- Une forme de potentiel V (r) peu réaliste.
- Un modèle qui décrit mal la position de col.
- Une valeur erronée et excessive de la mesure de $A_{//}$.
- Un mécanisme de diffusion non lacunaire.

b - $G < G_c$

Deux solutions sont théoriquement possibles.

En fait, sur tous les exemples de la littérature, ou sur les cas que nous avons étudiés, il n'existe qu'une valeur de C_A tel que :

$$0 < f_{Az} < 1$$

Il est facile de voir que ce sera la plus petite solution qui conviendra ; et dans ce cas : $C_A << R\ T$.

En première approximation quand V $(\frac{11}{16}\ \lambda) < 0$, C_A peut être négligé.

De plus d'après l'équation I.22, quand ΔH_A^m croît, $f_{Az} \rightarrow 1$, ce que nous savions déjà puisque la répulsion L.I décorrèle les sauts de L.

ANNEXE D

POTENTIEL DE PERTURBATION AU PREMIER ORDRE.

- Les électrons sont considérés comme indépendants (pas d'interaction d'échange et de Coulomb entre les électrons). Le seul potentiel auquel sont soumis les électrons est le potentiel écranté de l'impureté.

- La perturbation introduite par l'impureté est considérée comme faible, de façon que l'approximation de Born soit raisonnable.

Une charge localisée, $Z\,\delta(r)$ dans un gaz d'électrons, entraîne une variation $\Delta\rho(r)$ de la densité électronique qui est reliée au potentiel par la relation de Poisson :

$$-\nabla^2 V(r) = 4\pi\,(Z\,\delta(r) - \Delta\rho(r))$$

ou par transformation de Fourier :

$$k^2 V(k) = 4\pi\left[Z - \Delta\rho(k)\right] \qquad (D.1)$$

1 - Méthode de Thomas Fermi linéarisée (T.F.).

Pour trouver une deuxième relation entre $V(k)$ et $\Delta\rho(k)$, on écrit que la courbe de densité d'états perturbés est obtenue par une translation $V(r)$ de la courbe représentant l'état non perturbée (approximation des bandes rigides) :

$$n(E) = n_o\,(E - V(r)) \qquad (D.2)$$

avec :
$$n_o = \frac{v}{2}\,\frac{2\sqrt{E}}{\pi^2} = \frac{vk}{2\pi^2} \qquad \text{en u.a.}$$

v est le volume du métal.

Un développement au premier ordre de l'équation (D.2) nous donne la variation de la densité électronique $\Delta\rho$:

$$\Delta\rho(r) = \rho(r) - \rho_o(r) = 2\int_o^{E_F} \frac{n(E) - n_o(E)}{v}\,dE$$

$$= \frac{2}{v}\int_o^{E_F}\left[-V(r)\right]\frac{d\,n_o}{dE}\,dE = -V(r)\,\frac{k_F}{\pi^2}$$

ou dans l'espace réciproque : $\Delta\rho(k) = -V(k)\,\dfrac{k_F}{\pi^2}$ (D.3)

En éliminant $\Delta\rho(k)$ entre (D.1) et (D.3) et en prenant la transformation inverse de V (k), nous obtenons :

$$V(r) = \frac{Z}{r} \exp(-q\,r) \qquad (D.4)$$

où $q = \left(\frac{4\,k_F}{\pi}\right)^{1/2}$ est le paramètre d'écran de T.F.

Des calculs plus raffinés [34, 35], montrent que cette expression n'est valable qu'à un facteur $\alpha(Z)$ près, de l'ordre de l'unité et qui varie lentement avec Z, soit :

$$V(r) = \alpha(Z)\,\frac{Z}{r} \exp(-q\,r)$$

2 - Potentiel de Hartree (H).

Puisque les électrons sont supposés être indépendants, et soumis au même potentiel, il est possible de résoudre l'équation de Schrödinger pour un seul électron, par l'approximation de Born. On trouve alors la deuxième relation entre V (k) et $\Delta\rho(k)$:

$$4\,\pi\Delta\rho(k) = V(k)\,k^2\left[1 - \epsilon(k,o)\right] \qquad (D.5)$$

où $\epsilon(k,o)$ est la constante diélectrique statique du gaz d'électrons :

$$\epsilon(k,o) = 1 + \frac{2\,k_F}{\pi\,k^2}\left[1 + \frac{4\,k_F^2 - k^2}{4\,k_F\,k}\ \mathrm{Log}\left|\frac{2\,k_F + k}{2\,k_F - k}\right|\right]$$

En combinant (D.1) et (D.5) et en prenant la transformation de V (k) on a :

$$V(r) = \frac{2\,Z}{\pi}\int_o^\infty \frac{\sin k\,r}{k\,r}\ \frac{1}{\epsilon(k)}\,d\,k$$

Il peut être montré que pour les électrons de grande longueur d'onde ($k \to o$), on retrouve le potentiel de Thomas Fermi.

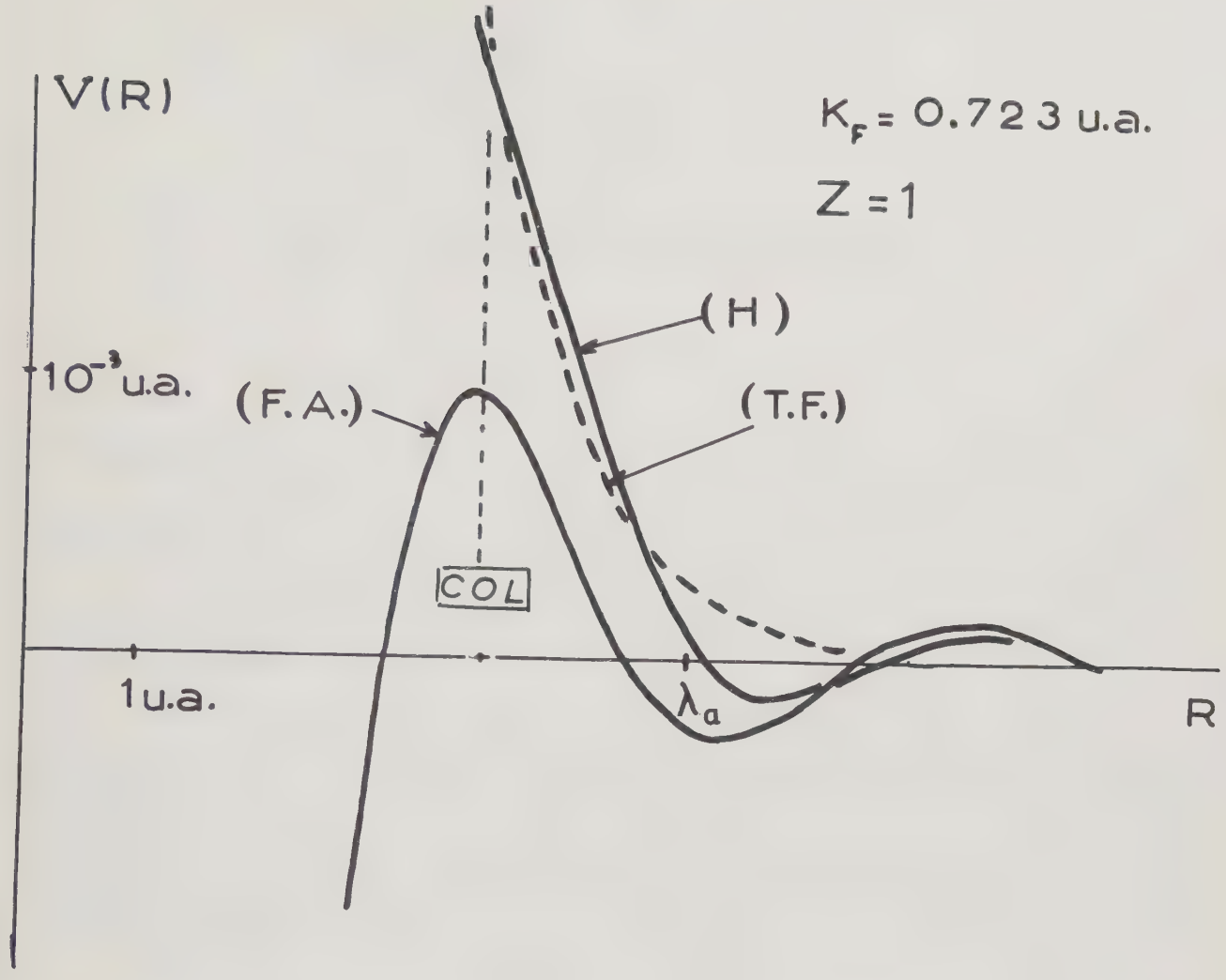
3 - Forme asymptotique de Hartree (F.A.)

La singularité dans la constante diélectrique pour $k = 2\,k_F$, donne à la forme asymptotique du potentiel de Hartree, un comportement oscillant :

$$V(r) = \frac{\pi\,Z}{k_F\ (1 + 2\,\pi\,k_F)^2}\ \frac{\cos 2\,k_F\,r}{r^3}$$

Sur la figure III.4 nous avons représenté ces 3 potentiels perturbateurs dans Mg. Nous voyons que l'amplitude de l'alternance négative pour de la distance λ des premiers voisins est plus petite pour (H) que pour (F.A.). On peut montrer qu'un calcul plus rigoureux du potentiel (H) [36], et qui inclue les corrections d'échange entre électrons, surtout appréciables pour les métaux polyvalents, conduit à augmenter l'amplitude de la première oscillation, et donc à la rapprocher de celle du potentiel F.A.

Cette remarque justifie en partie, l'utilisation de la forme asymptotique appliquée aux distances figurant dans le modèle de Le Claire.



- Fig. III.4 : Potentiel Perturbateur dans Mg -

ANNEXE E

POTENTIEL DEDUIT DE LA METHODE DES DEPHASAGES [77].

1 - Rappels théoriques.

On considère que l'atome d'impureté crée un potentiel de symétrie sphérique qui diffuse les électrons de conduction.

La résolution de l'équation de Schrödinger, relative à cette diffusion, nous donne la forme asymptotique des harmoniques sphériques de la fonction d'onde partielle perturbée :

$$\Psi_\ell (r) = \frac{A_\ell}{k\, r} \sin \left[k\, r - \frac{\ell \pi}{2} + \eta_\ell (k) \right] P_\ell (\cos \Theta)$$

A_ℓ est unc constante, P_ℓ $(\cos \Theta)$ le polynôme de Legendre d'ordre ℓ, nombre quantique azimutal.

η_ℓ (k) est le déphasage de la fonction d'onde correspondant à ℓ.

La règle de somme de Friedel permet de relier entre eux les déphasages $\eta_\ell(k_F)$ des électrons au niveau de Fermi :

$$Z = \frac{2}{\pi} \sum_{\ell=o}^{\infty} (2\ell + 1)\, \eta_\ell (k_F) \qquad (E.1)$$

Un avantage de cette méthode, est de traduire certaines propriétés physiques d'un alliage binaire très dilué en fonction des seuls déphasages η_ℓ (k_F) et non pas du potentiel perturbateur du soluté.

Ainsi la résistivité électrique résiduelle $\Delta\rho_I$, due à une concentration C d'impuretés est égale à :

$$\Delta\rho_I = \frac{4\, \pi\, C}{z_o\, k_F} \sum_{\ell=o}^{\infty} (\ell + 1) \sin^2 (\eta_{\ell+1} - \eta_\ell) \qquad (E.2)$$

D'autres grandeurs physiques de l'alliage, telles que le pouvoir thermoélectrique, le déplacement de Knight, peuvent s'exprimer également en fonction des η_ℓ (voir par exemple l'article de HURD et GORDON [38]).

Enfin, il est également possible de traduire les intéractions de deux charges éloignées, le potentiel à longue distance d'un centre diffuseur Z étant :

$$V (r) = \frac{\alpha_F\, k_F}{2\, \pi} \frac{\cos (2\, k_F\, r + \phi_F)}{(k_F\, r)^3} \qquad (E.3)$$

α_F et ϕ_F sont reliés aux déphasages η_ℓ par les relations :

$$\alpha_F \sin \phi_F = \sum_\ell (-1)^\ell \ (2\ell + 1) \sin^2 \eta_\ell \ (k_F)$$
$$\alpha_F \cos \phi_F = \frac{1}{2} \sum_\ell (-1)^\ell \ (2\ell + 1) \sin^2 \eta_\ell \ (k_F) \qquad \text{(E.4)}$$

En résumé, qu'il s'agisse des propriétés physiques d'un alliage dilué ou des interactions entre deux atomes de soluté, le problème se ramène à la détermination des déphasages $\eta_\ell \ (k_F)$ des ondes partielles des états perturbés.

2 - Calcul des déphasages $\eta_\ell \ (k_F)$

Le calcul des déphasages $\eta_\ell \ (k_F)$ n'est possible qu'après résolution de l'équation de Schrödinger des fonctions d'onde perturbées des électrons libres. Pour cela, il faut connaître le potentiel de la perturbation. Or c'est la grandeur recherchée.

Pour sortir de cette impasse, on peut avoir recours à deux artifices qui sont critiquables l'un et l'autre.

a - Ajustement des $\eta_\ell \ (k_F)$ sur des grandeurs physiques : Z, $\Delta\rho_I$ ...

Cette méthode est par exemple utilisée pour expliquer l'effet quadrupolaire dans Al [41, 42] , et l'hétérodiffusion dans Al [44].

On suppose que le nombre des déphasages appréciables est limité. Par exemple pour les impuretés de transition on prend η_2 seul, et pour les solutés des métaux normaux η_o et η_1. Dans ce dernier cas, les deux déphasages sont alors ajustés sur l'excès de résistivité mesurée, $\Delta\rho_I$, (éq. E.1) et sur la règle de Friedel.

Les valeurs de α_F et ϕ_F déduites de (E.4), conduit à la forme asymptotique déphasée (F.A.D.), spécifique d'une impureté dissoute dans un solvant.

b - Calcul des $\eta_\ell \ (k_F)$ avec une forme de potentiel donnée a priori.

Cette méthode est surtout utilisée pour déterminer les propriétés physiques d'un alliage [38, 39, 40].

On se donne une forme simple de potentiel pour laquelle la résolution de l'équation de Schrödinger est possible.

Un paramètre de ce potentiel sera ajusté de façon que les déphasages obéissent à la règle de Friedel, tandis que la portée du potentiel sera de l'ordre de la dimension de la cellule atomique.

Bien que cette façon d'opérer ne soit pas cohérente puisqu'on recherche un potentiel oscillant à longue distance, on peut penser qu'elle est justifiée, car seules les valeurs du potentiel au voisinage de l'origine (r petit), contribuent de façon importante aux déphasages, et que ceux-ci seront corrects tant que la règle de Friedel sera vérifiée.

Une forme particulièrement simple est le potentiel carré qui permet la résolution de l'équation de Schrödinger pour chaque valeur de ℓ [37]. Mais elle explique très mal les propriétés des alliages dilués de magnésium [39].

Une autre forme simple souvent usitée est le potentiel (T.F.). Dans l'approximation de Born, c'est-à-dire pour les faibles perturbations, η_ℓ s'écrit :

$$\eta_\ell \simeq 2 \ k_F \int_o^\infty j_\ell^2 \ (k_F \ r) \ V \ (r) \ r^2 \ d \ r \qquad \text{(E.5)}$$

où $j_\ell (k_F r)$ est la fonction de Bessel sphérique d'ordre ℓ .

Bien que cette relation ne soit théoriquement valable que pour η_ℓ petit, on l'applique encore même pour des η_ℓ de l'ordre de $\frac{\pi}{2}$ (MOTT et MASSEY [37, p. 89]).

La règle de Friedel détermine la valeur du paramètre d'écran :

$$\frac{\pi}{2} = \sum_{\ell=o}^{\infty} (2\ell + 1) \int_o^{\infty} x \exp(- q\, x/k_F)\, j_\ell^2 (x)\, dx$$

et $x = k_F\, r$

Cette intégrale est calculée numériquement.

Par exemple pour le magnésium, en se limitant à $\ell \leqslant 4$, η_4 étant alors 2/100 de η_o, on obtient :

$$q = 0.956 \text{ u.a.}$$

valeur à comparer à celle obtenue dans l'approximation de (T.F.) où :

$$q = \frac{4\, k_F}{\pi} = 0.959 \text{ u.a.}$$

Les déphasages des fonctions d'ondes obtenus à partir des équations (E.5) et (D.4) pour une charge Z = + 1 sont :

$$\eta_o = 47°08' \qquad \eta_1 = 9°08' \qquad \eta_2 = 2°07' \qquad \eta_3 = 31.5' \qquad \eta_4 = 8'$$

L'utilisation d'un potentiel de T.F. dans l'approximation de Born, implique pour les déphasages, une linéarité en Z, à condition toutefois que η_ℓ soit inférieur à $\pi/2$.

Parmi les éléments étudiés dans Mg, seuls Ag et In satisfont à cette restriction. En opérant la correction de Blatt (Annexe G) dans le calcul de Z de ces deux éléments, nous obtenons :

pour Ag $(Z^* = - 0.32)$ $\qquad \alpha_F = 0.159$ et $\phi_F = - 25°18'$

In $(Z^* = 1.15)$ $\qquad \alpha_F = 0.58$ et $\phi_f = 80°$

Application au modèle de Le Claire.

Dans la discussion du Chapitre III, paragraphe II, nous montrons que pour la distance du col, le potentiel V (r) doit prendre une valeur positive pour Ag, et négative pour In. Cela implique, dans l'équation (E.3), que :

$$\cos (2\, k_F\, r + \phi_F)_{r\, =\, 11/16\, \lambda} < 0$$

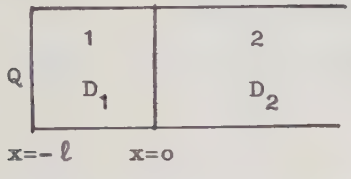
Puisque $2\, k_F\, 11/16\, \lambda = - 15°$ dans Mg, cette méthode ne donne le signe convenable à ΔQ ni pour Ag ni pour In.

Nous avons toutefois, tenu à mentionner cette méthode car elle donne des résultats théoriques meilleurs que ceux obtenus avec les potentiels classiques (T.F.), (H) et même (F.A.).

ANNEXE F

DIFFUSION D'UNE COUCHE MINCE A TRAVERS UNE BARRIERE.

Nous assimilons une barrière de diffusion (oxyde) à un milieu d'épaisseur ℓ, faible devant la profondeur de pénétration.
Soit C_1 (x,t) et C_2 (x,t) les concentrations respectivement dans la région 1 et la région 2 et D_1 et D_2 les coefficients de diffusion.



Les conditions initiales sont celles de la couche mince.

On doit donc résoudre le système :

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x^2} \quad \text{pour } -\ell < x < 0$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2} \quad \text{pour } x > 0$$

Sachant que :
1), A la limite des régions 1 et 2, c'est-à-dire pour x = 0, on a :

$$C_1 (o,t) = C_2 (o,t)$$

$$D_1 \left(\frac{\partial C_1}{\partial x}\right)_{x=0} = D_2 \left(\frac{\partial C_2}{\partial x}\right)_{x=0}$$

2), La quantité de matière contenue dans l'échantillon, au bout d'un temps de diffusion donné est égale à celle déposée initialement soit :

$$Q = \int_{-\ell}^{o} C_1 (x,t)\, dx + \int_{o}^{\infty} C_2 (x,t)\, dx$$

Pour résoudre le système, nous utiliserons la transformation de Laplace :

$$\overline{C(x,p)} = \int_{o}^{\infty} e^{-pt} C (x,t)\, dt$$

Ce qui nous donne :

$$\overline{C_1}\ (x,p) = A \exp\left(\sqrt{\frac{P}{D_1}}\ x\right) + B \exp\left(-\sqrt{\frac{P}{D_1}}\ x\right)$$

$$\overline{C_2}\ (x,p) = E \exp\left(-\sqrt{\frac{P}{D_2}}\ x\right)$$

Les trois conditions ci-dessus nous donnent les constantes d'intégration :

$$A = \frac{k-1}{2k}\ E \qquad B = \frac{k+1}{2k}\ E \quad \text{avec } k = \sqrt{\frac{D_1}{D_2}}$$

et :

$$E = \frac{2Q}{\sqrt{p\,D_2}}\ \frac{1}{k\,(e^{q_1\ell} - e^{-q_1\ell}) + e^{q_1\ell} + e^{-q_1\ell}} = \frac{2kQ}{(1+k)\,D_1\,q_1} \sum_{n=o}^{\infty} \frac{(k-1)^n}{(k+1)^n}\ e^{-(2n+1)\,q_1\ell}$$

avec :

$$q_1 = \sqrt{p/D_1}$$

Ce qui donne :

$$\overline{C_2} = \frac{2kQ}{D_1\,(k+1)} \sum_{n=o}^{\infty} \left(\frac{k-1}{k+1}\right)^n \frac{e^{-q_1\left[(\ell + kx) + 2n\,q_1\ell\right]}}{q_1}$$

La transformée de :

$$\frac{e^{-q_1\left[(2n+1)\ell + kx\right]}}{q_1} \quad \text{est} \quad \left(\frac{D_1}{\pi t}\right)^{1/2}\ e^{-\frac{\left[(2n+1)\ell + kx\right]^2}{4\,D_1\,t}}$$

Soit :

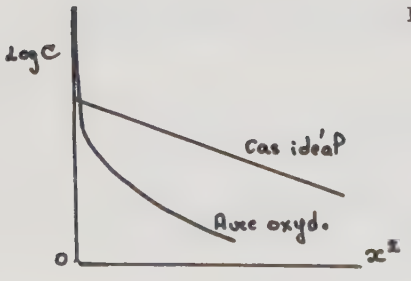
$$C_2\ (x,t) = \frac{2kQ}{(k+1)\,(\pi\,D_1\,t)^{1/2}} \sum_{n=o}^{\infty} \left(\frac{k-1}{k+1}\right)^n \exp\left(-\frac{\left[(2n+1)\ell + kx\right]^2}{4\,D_1\,t}\right)$$

Comme $k << 1$ on a :

$$C_2\ (x,t) \simeq \frac{2Q}{(\pi\,D_2\,t)^{1/2}} \sum_{n=o}^{\infty} (-1)^n \left[1 - k\,(2n+1)\right] \exp\left[-\frac{\left[(2n+1)\ell\ /k + x\right]^2}{4\,D_2\,t}\right.$$

Supposons que les conditions soient telles qu'on puisse ne considérer que le premier terme de la série :

$$\text{Log } C_2 \simeq \text{cte} - \frac{x^2}{4\,D_2\,t}\ \left(1 + \frac{\ell}{k\,x}\right)^2$$



Dans la représentation Log C = f (x^2) on aura donc une courbe qui, pour les grandes valeurs de x, tend vers une droite, de pente égale à $-\frac{1}{4\,D_2 t}$. Le coefficient mesuré sera d'autant plus proche de D_2 que x sera grand, mais nous aurons toujours $D_{\text{mesuré}} < D_{\text{vrai}}$.

Nous voyons donc le danger de courbes analysées sur une faible profondeur et dont la précision statistique des points est insuffisante pour déceler une courbure.

Remarque : Il est théoriquement possible de trouver, en continuant le calcul pour la région 1, le rapport ℓ/k.

En effet on a :

$$C_1(x,t) = \frac{Q}{(\pi D_1 t)^{1/2}} \sum_{n=o}^{\infty} \left(\frac{k-1}{k+1}\right)^{n+1} \exp - \frac{[(2n+1)\ell - x]^2}{4 D_1 t} + \left(\frac{k-1}{k+1}\right)^{n} \exp - \frac{[(2n+1)\ell + x]^2}{4 D_1 t}$$

La quantité de soluté contenue dans la région 1, qui est sensiblement proportionnelle à l'activité du premier sectionnement est :

$$Q_1 = \int_o^{\ell} C_1(x,t)\, dx$$

ou :

$$Q_1 = Q \sum_{o}^{\infty} \left(\frac{k-1}{k+1}\right)^{n+1} \operatorname{erf} \frac{n\ell}{\sqrt{D_1 t}} - \left(\frac{k-1}{k+1}\right)^{n} \operatorname{erf} \frac{(n+1)\ell}{\sqrt{D_1 t}}$$

Au premier ordre :

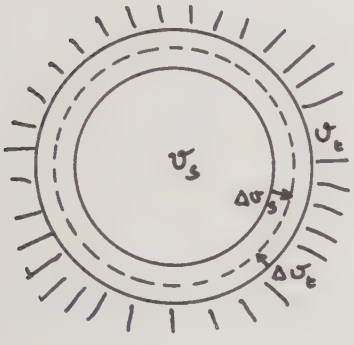
$$Q_1 \simeq Q \operatorname{erf} \frac{\ell}{k} \frac{1}{\sqrt{D_2 t}}$$

Q peut être mesuré en additionnant l'activité de tous les sectionnements.

ANNEXE G

EFFET DE TAILLE - CORRELATION DE BLATT [106].

1), Rappels de la théorie de l'élasticité sur le modèle d'ESHELBY [27].



Soit un milieu isotrope, fini, dont on peut décrire les propriétés élastiques avec deux constantes μ et χ. Un trou sphérique de volume v_t est creusé dans ce milieu. La variation de volume du cristal ΔV, due à une pression interne au trou, se déduit de ΔV pour un milieu infini, à un coefficient d'amplification près, dû aux forces images :

$$\Delta V = \Delta V_\infty \, \Gamma \qquad \text{avec } \Gamma = 1 + \frac{4}{3} \mu \chi$$

ΔV_∞ serait défini, en construisant une surface quelconque S_o entourant le trou du milieu infini.

La pression peut être causée par l'inclusion d'une sphère de volume v_S.

Soit ΔV_t la variation de volume du trou, et ΔV_S celui de la sphère quand le contact est fait entre la sphère et le trou.

Soit :

$$v = v_t - v_S = - \Delta V_t + \Delta V_S$$

D'après la théorie d'Eshelby $\Delta V_t = \Delta V_\infty = \Delta V / \Gamma$

a) La matrice et la sphère ont mêmes constantes élastiques μ et χ.

On écrit l'équilibre des pressions sur la sphère de contact :

$$\frac{4}{3} \mu \frac{\Delta V_t}{v_t} = - \frac{1}{\chi} \frac{\Delta V_S}{v_S}$$

Au premier ordre $v_t \simeq v_S$

On trouve : $\Delta V = - v$

b) Les constantes élastiques sont différentes.

On a alors : $\Delta V = - \frac{\Gamma}{\Gamma'} . v \qquad$ avec $\Gamma' = 1 + \frac{4}{3} \mu \chi'$

c) L'inclusion est une lacune.

On suppose que son volume v_S avant "insertion" est celui de l'équilibre ce qui revient à faire $\chi' = 0$.

Soit : $\Delta V = - v \Gamma$.

2), Dilatation de la cellule atomique autour de l'impureté.

Soit n_I atomes d'impuretés en substitution dans un cristal de volume contenant n sites atomiques.
Ces impuretés jouent le rôle des sphères défini précédemment. On suppose alors que les effets élastiques s'ajoutent soit :

$$\Delta v = n_I \Delta V = n_I \Gamma \Delta\Omega_t$$

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{n_I}{n} \frac{\Delta\Omega_t}{\Omega} \Gamma = \Delta x \frac{\Delta\Omega_t}{\pi} \Gamma$$

Ici $v_t = \Omega$ volume atomique, $\Delta V_t = \Delta\Omega_t$ et Δx est la concentration.
La variation de volume du cristal due à une concentration Δx d'impuretés, peut être mesurée à partir de la variation des paramètres cristallins.
d'où :

$$\frac{\Delta\Omega_t}{\Omega} = \frac{1}{\Gamma} \frac{\Delta v}{v \Delta x}$$

avec :

pour un cristal cubique : $\frac{\Delta v}{v \Delta x} = 3 \frac{\Delta a}{a \Delta x}$

pour un cristal h.c. $\frac{\Delta v}{v \Delta x} = 2 \frac{a}{a \Delta x} + \frac{c}{c \Delta x}$

3), Correction de Blatt.

Dans l'hypothèse du jellium, la densité des charges positives d'une matrice est z_o/Ω.
Quand on remplace un atome de solvant, par un atome d'impureté de charge z_I, la cellule élémentaire autour de l'impureté subit une variation de volume $\Delta\Omega_t$. Suivant que $\Delta\Omega_t$ est positif ou négatif, il disparaît ou apparaît une charge positive supplémentaire q avec :

$$q = - \frac{z_o}{\Omega} \Delta\Omega_t$$

La charge à écranter par les électrons n'est donc pas $Z = z_I - z_o$ mais :

$$Z^* = Z - z_o \frac{1}{\Gamma} \frac{\Delta v}{v \Delta x} .$$

Vu et approuvé

ORSAY, le 7 septembre 1973

Le Vice-Président du Centre d'Orsay

M. STEINBERG